

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo y aplicación de tratamientos avanzados de
regeneración de efluentes en la producción de pvc**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Laura Blanco Jaén

Directoras

**Ángeles Blanco Suárez
Daphne Hermosilla Redondo**

Madrid, 2018



Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

DESARROLLO Y APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS AVANZADOS DE REGENERACIÓN DE EFLUENTES EN LA PRODUCCIÓN DE PVC

Laura Blanco Jaén



Directores:

Ángeles Blanco Suárez

Daphne Hermosilla Redondo

2017

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DESARROLLO Y APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS
AVANZADOS DE REGENERACIÓN DE EFLUENTES EN
LA PRODUCCIÓN DE PVC**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor
por la Universidad Complutense de Madrid presenta**

Laura Blanco Jaén

**Directores:
Ángeles Blanco Suárez
Daphne Hermosilla Redondo**

2017

ÁNGELES BLANCO SUÁREZ, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Y MARÍA DAPHNE HERMOSILLA REDONDO, PROFESORA CONTRATADO DOCTOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AGRÍCOLA Y FORESTAL DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID,

INFORMAN

Que el trabajo de investigación titulado “DESARROLLO Y APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS AVANZADOS DE REGENERACIÓN DE EFLUENTES EN LA PRODUCCIÓN DE PVC”, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid, y constituye la memoria que presenta Dña. Laura Blanco Jaén para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Madrid a 27 de Marzo de 2017.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quería agradecer a la profesora Ángeles Blanco y al profesor Carlos Negro por haberme dado la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación y haber sido mi guía y apoyo durante estos años de doctorado. Agradecer también a la profesora Daphne Hermosilla su ayuda durante el desarrollo de esta tesis y todo el tiempo y paciencia dedicados a que este proyecto finalizara con éxito. Quiero agradecer también al proyecto E4Water las ayudas destinadas al desarrollo de esta investigación, así como a toda la gente que ha participado en el mismo, de los que he aprendido mucho.

Durante la realización de esta tesis he tenido la suerte de poder trabajar en diferentes sitios y compartir conocimientos y experiencias con muchas personas, lo que ha me ha enriquecido enormemente tanto personal como profesionalmente. En primer lugar agradecer a Ruth, Noemí, Luis y Helen por su ayuda y por los momentos vividos, porque además de compañeros son también grandes amigos. Con ellos comencé mis primeros años de doctorado en Holmen Paper, donde también conocí a mucha gente a la que quiero agradecer su inestimable ayuda, en especial a Víctor, Dani y Miguel, así como a todo el personal de mantenimiento que siempre estuvo dispuesto a ayudarme. Agradecer al resto de mis compañeros de la facultad, en especial a Rubén y a Ana, por su ayuda, consejos y apoyo durante estos años.

Quería agradecer con especial cariño a toda la gente de la fábrica de Inovyn en Martorell, lugar en el que realicé la segunda parte de mi doctorado, por toda la ayuda y apoyo que me han dado, por todo lo que me han enseñado y por los buenos momentos que hemos pasado juntos. Agradecer a todos mis compañeros de laboratorio, en especial a Jose, Aurora y Claudi, por esas comidas tan divertidas que hacían que valiera la pena seguir adelante; agradecer a toda la gente de PVC, Francisco, Ramón, Jordi, Joan, Mariluz y en especial a David, así como al resto de personal, gracias por hacerme sentir como una más entre vosotros; agradecer también a la gente de VCM, en especial a Antoni, Hans y con especial cariño a Anna, en la que he encontrado una amiga para toda la vida. Agradecer también a Nathalie y Ekapong por su ayuda y confianza. Gracias a todos por hacer lo posible porque este proyecto saliera adelante y ayudarme siempre que lo he necesitado.

Agradecer también a Luis, Joan Luis y Antonio por su ayuda con el pilotaje del BRM, he aprendido mucho con vosotros y siempre habéis hecho lo posible por solucionar los problemas y ayudarme durante todo este tiempo. Dar las gracias también a Jesús, Dolors y Marta por su ayuda con el pilotaje de la ósmosis, y gracias también por la ayuda que me seguíis dando ahora como compañera vuestra. Agradecer también al resto de mis compañeros de Nalco, Albert, Sergio, Ismael, con los que he compartido los últimos meses de escritura. Agradecer también el apoyo y el cariño de todos mis amigos, siempre conmigo a pesar de la distancia.

Por último, agradecer a la familia tan maravillosa que tengo: a mis padres, porque gracias a ellos he podido llegar a donde estoy, siempre a mi lado, apoyándome en todo, me siento muy afortunada de ser vuestra hija; a mi hermanita, mi mejor amiga, a la que admiro por ser tan trabajadora y buena persona; a Paco, Angelines y Carlos, porque son mi segunda familia; y a Víctor, mi mejor amigo, mi alma gemela, una vez más estás conmigo en un paso importante en mi vida, buena parte de esta tesis es gracias a ti, por tu apoyo, tu amor incondicional, tus ánimos y ayuda en los momentos duros, siempre a mi lado a pesar de las dificultades.

ÍNDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	3
LISTADO DE PUBLICACIONES ORIGINALES	5
1 INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Aguas residuales en la industria del PVC	8
1.2 Aplicación de tratamientos biológicos y de membrana en combinación con etapas de desmineralización para la regeneración de efluentes de PVC.....	9
1.3 Aplicación de procesos avanzados de oxidación para la regeneración de efluentes de PVC	13
2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	15
3 COMBINACIÓN DE TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS Y DE MEMBRANA A ESCALA DE LABORATORIO Y SEMI-PILOTO	17
3.1 Materiales y métodos	17
3.2 Resultados y discusión	22
3.2.1 Caracterización del efluente	22
3.2.2 Aplicación de la tecnología BRM a escala de laboratorio	23
3.2.3 Aplicación de la tecnología BRM a escala semi-piloto	25
3.2.4 Estudio filogenético de los lodos empleados en el estudio	30
4 APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON CATALIZADOS CON MICROESFERAS DE HIERRO CERO	33
4.1 Materiales y métodos	33
4.1.1 Procesos foto-Fenton asistidos con luz ultravioleta	33
4.1.2 Procesos foto-Fenton asistidos con luz solar	34
4.1.3 Análisis estadístico	35
4.2 Resultados	36
4.2.1 Eliminación de materia orgánica por aplicación del proceso foto-Fenton con asistencia de luz UV	36
4.2.2 Eliminación de materia orgánica por aplicación del proceso foto-Fenton con asistencia de luz solar	39
4.2.3 Evaluación de la biodegradabilidad del efluente de PVC tras un pre-tratamiento con procesos foto-Fenton asistidos con luz solar	46
5 CONCLUSIONES DE LA EXPERIMENTACIÓN EN LABORATORIO Y SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PRE-TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE PVC	48

6 APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE DESMINERALIZACIÓN A EFLUENTES DE PVC TRAS UN PRE-TRATAMIENTO CON TECNOLOGÍA BRM A ESCALA DE LABORATORIO	49
6.1 Ósmosis Inversa	49
6.1.1 Materiales y métodos	49
6.1.2 Resultados y discusión	50
6.2 Combinación de OI y resinas de intercambio iónico	55
6.2.1 Materiales y métodos	55
6.2.2 Resultados y discusión	56
6.3 Selección de la tecnología de desmineralización	58
7 EMPLEO DE AGUA REGENERADA PARA POLIMERIZAR RESINAS DE PVC A ESCALA DE LABORATORIO	61
7.1 Materiales y métodos	61
7.2 Resultados y conclusiones	62
8 ESTUDIO PILOTO DEL TRATAMIENTO PROPUESTO.....	64
8.1 Materiales y métodos	64
8.1.1 Esquema de la planta piloto y fases estudiadas	64
8.1.2 BRM piloto.....	66
8.1.3 OI piloto	68
8.1.4 Empleo de agua regenerada para la producción de resinas de PVC.....	70
8.2 Resultados y conclusiones del pilotaje	70
8.2.1 Eliminación de materia orgánica durante el tratamiento biológico.....	70
8.2.2 Eliminación de nitrógeno en el BRM	73
8.2.3 Etapa de ultrafiltración.....	76
8.2.4 Desmineralización por OI en dos pasos.....	78
8.2.4.1 Calidad del permeado	78
8.2.4.2 Funcionamiento de las membranas de OI.....	82
8.2.5 Empleo de agua regenerada para la obtención de resinas de PVC a escala piloto.....	85
9 EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LA APLICACIÓN INDUSTRIAL DE UN TRATAMIENTO COMBINADO DE BRM+OI EN DOS PASOS.....	86
9.1 Consideraciones para el diseño de la instalación industrial	86
9.2 Costes fijos.....	87
9.3 Costes variables.....	87
9.4 Tiempo de recuperación de la inversión.....	88
10 CONCLUSIONES	91
11 BIBLIOGRAFÍA.....	94

LISTADO DE ABREVIATURAS

AC:	Ácido Cítrico
BRM:	Bioreactor de Membrana
DBO₅:	Demanda Biológica de Oxígeno
CA:	Acetato de Celulosa
CAPEX:	inversiones en bienes de capitales
CIP:	<i>Cleaning in place</i>
CL:	Contralavado
COT:	Carbono Orgánico Total
DAPI:	4',6-diamino-2-fenilindol
DCE:	Dicloroetileno
DQO:	Demanda Química de Oxígeno
ETAR:	Estación Depuradora de Aguas Residuales
FISH:	Hibridación por Fluorescencia in situ
LMH:	L/m ² h
NT:	Nitrógeno Total
OD:	Oxígeno Disuelto
OI:	Ósmosis Inversa
PCA:	Policloruro de aluminio
PMA:	Poliamida
PVA:	Alcohol Polivinílico
PVC:	Policloruro de Vinilo
PTM:	Presión Transmembrana
Q_{alimentación}:	Caudal de alimentación a la membrana de ultrafiltración
Q_{permeado}:	Caudal de permeado producido en el BRM
R:	Ratio de recirculación
SSLM:	Sólidos en Suspensión en el Licor de Mezcla
SSVLM:	Sólidos en Suspensión Volátiles en el Licor de Mezcla
TRH:	Tiempo de Retención Hidráulico
UE:	Unidad Electrolítica
UF:	Ultrafiltración
VAN:	Valor Actual Neto
VCM:	Monómero de cloruro de vinilo

RESUMEN

La escasez de agua, en regiones como la del Mediterráneo, y el mayor consumo de agua, consecuencia del aumento de la demanda por parte de la sociedad, la urbanización y la industrialización, hacen necesaria la evaluación y aplicación de alternativas de regeneración de efluentes industriales para su reutilización. El objetivo es conseguir una mayor o incluso completa independencia entre los procesos productivos y el consumo de agua de alimentación a la planta. Esto no sólo supondría una mejora medioambiental, sino que, en muchas ocasiones, también permitiría reducir, de manera importante, los costes derivados del precio del agua y evitar restricciones en la producción derivadas de posibles sequías.

La industria del policloruro de vinilo (PVC) es muy importante en la actualidad, con un consumo medio de agua de 3 m³/t. Dentro del proceso de producción, la etapa de polimerización de la resina es una de las que mayor calidad de agua requiere para asegurar a su vez la obtención de un producto de alta calidad. Los requisitos mínimos que debe cumplir el agua para este uso son: alcohol polivinílico (PVA) < 1 mg/L; nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺) < 2 mg/L; demanda biológica de oxígeno (DBO₅) ~ 0; conductividad < 10 µS/cm; carbono orgánico total (COT) < 10 mg/L y Al < 0,1 mg/L. Así mismo, esta etapa genera uno de los efluentes mayoritarios del proceso, caracterizado por presentar un pH alcalino, una baja demanda química de oxígeno (DQO) y un contenido de sólidos variable, mayoritariamente partículas de PVC, además de contener ciertas cantidades de PVA, polímero empleado como aditivo durante la etapa de polimerización para controlar la granulometría del PVC y, por tanto, su calidad final. Actualmente este efluente se somete a un tratamiento físico-químico para reducir el contenido de sólidos antes de su vertido final previa mezcla con el resto de efluentes de la fábrica. El PVA presenta la peculiaridad de que genera espumas, lo que dificulta su tratamiento, además de que su estructura polimérica hace inviable la aplicación de tecnologías de membrana para su eliminación debido a su alta tendencia al incrustamiento y colapsamiento de las membranas. Los procesos físico-químicos convencionales tampoco pueden eliminarlo, por lo que se plantea la necesidad de evaluar alternativas eficaces que permitan regenerar completamente este efluente con el fin último de emplearlo como agua de alimentación en la etapa de polimerización de la resina, que es el objetivo principal de esta tesis doctoral, y que supondría un ahorro de agua de hasta un 25%.

A pesar de que estos efluentes presentan una baja biodegradabilidad debido a la presencia de PVA, en esta tesis doctoral se ha demostrado que es posible degradar biológicamente este compuesto previa adaptación del lodo biológico utilizado. Teniendo en cuenta que se requiere producir un agua de la calidad especificada anteriormente, una posibilidad sería la de combinar un tratamiento biológico y de membranas, como por ejemplo la tecnología de bioreactor de membrana (BRM), seguido de una etapa de desmineralización para reducir el contenido de sales en el agua, como puede ser la ósmosis inversa (OI) o las resinas de intercambio iónico. De esta manera, se llevó a cabo un estudio completo del tratamiento, partiendo en primer lugar de la evaluación de la tecnología BRM a escala laboratorio con efluentes sintéticos que contenían PVA y a escala semi-piloto con efluentes reales de una fábrica de PVC con objeto de determinar las condiciones óptimas de operación y las limitaciones del tratamiento. Una vez validada técnicamente esta tecnología para el tipo de efluente estudiado, obteniéndose una eliminación completa del PVA y del amonio presente en el mismo, y altos porcentajes de eliminación de DQO y DBO₅, se evaluó la aplicación del tratamiento de OI y su combinación con resinas de

intercambio iónico para desmineralizar el efluente del BRM. Ambos tratamientos permitieron obtener un permeado de la calidad requerida para su uso como agua de alimentación en la polimerización de PVC. Finalmente, se seleccionó la OI en dos pasos como mejor tratamiento, teniendo en cuenta una estimación del consumo de productos químicos y de los costes operacionales relacionados con la explotación de la instalación y su mantenimiento. El agua resultante de la combinación de BRM+OI en dos pasos se empleó para producir PVC a escala de laboratorio, obteniéndose unas resinas de una calidad comparable a las obtenidas en la propia fábrica, lo que demuestra la viabilidad técnica de la solución propuesta.

Por otro lado, se evaluó la aplicación de tratamientos foto-Fenton con radiación UV y solar para eliminar el PVA presente en este tipo de efluentes, sustituyendo el catalizador convencional de ión ferroso por microesferas de hierro monovalente, ya que el método Fenton con sales de hierro como catalizador se había empleado previamente para tratar el efluente objeto de este estudio sin buenos resultados debido a la alta generación de lodos de hierro y a la necesidad de tener que gestionarlos posteriormente. Gracias a su alta superficie específica, estas microesferas permiten disminuir drásticamente la cantidad de catalizador empleada con altas eficiencias de eliminación en combinación con peróxido de hidrógeno, sumado a las ventajas ya conocidas de los procesos Fenton heterogéneos: el no ser necesario trabajar a valores de pH ácido, lo que evita el consumo de sales para ajuste de pH previo y el tratamiento de neutralización posterior; y la disminución del contenido de lodos de hierro generados durante el tratamiento.

De esta manera pudo comprobarse cómo la asistencia con luz UV permitió eliminar completamente el polímero en periodos de tiempo muy cortos, alcanzándose eliminaciones de DQO y COT del 86% y 84%, respectivamente, tras el tratamiento; mientras que estas eliminaciones fueron menores del 25% empleando luz solar pero también fue posible eliminar completamente el polímero con tiempos de tratamiento mayores, lo que podría resultar viable teniendo en cuenta el bajo coste de esta fuente de energía y la posibilidad de combinarla con otros tratamientos como son los biológicos o los de membrana para una completa regeneración del efluente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la combinación BRM+OI tiene una mayor implantación en la actualidad y se dispone de más información a este respecto, finalmente se decidió continuar por esta vía en el estudio piloto.

La tecnología validada a escala de laboratorio y semi-piloto permitió diseñar el tren de tratamiento piloto de BRM + OI, el cual fue evaluado en la propia instalación industrial, durante 14 meses, para optimizar las condiciones de operación y estudiar los procesos de nitrificación/desnitrificación durante el tratamiento biológico. Tras el tratamiento con el BRM se alcanzaron eliminaciones de PVA cercanas al 100% y eliminaciones de DQO y DBO₅ superiores al 85%. El agua resultante de la OI fue empleada como agua de alimentación en la producción de PVC en un reactor piloto, obteniéndose de nuevo resinas de calidad comparable a las producidas en la fábrica. Finalmente, y con objeto de validar económicamente el proyecto con vistas a un posible escalado industrial, se llevó a cabo un estudio económico a partir de los datos obtenidos durante el pilotaje, resultando en un tiempo de recuperación de la inversión estimado de unos 5 años. Pudo comprobarse, por otro lado, cómo este tiempo se veía reducido drásticamente en una probable situación de sequía en la región que obligaría a restringir la producción por debajo de los valores actuales, con las consiguientes pérdidas económicas que esto implicaría, lo que hace muy prometedora la viabilidad global del proyecto.

SUMMARY

Assessment and development of new alternatives for water recovery are currently demanded due to the industrialization and urbanization. In water scarcity areas, as the Mediterranean region, industry needs to become more independent of water resources, thus improving water and wastewater management to achieve water loops closure. Besides making production processes more sustainable, production restrictions due to fresh water limitation because of droughts could be avoided. In addition, industry may be more competitive taking into account the cost derived from fresh water consumption and pre-treatment.

Polyvinyl chloride (PVC) production is nowadays one of the most important industries, which has an average water consumption of 3m³/t. Within the process, the resin polymerization step demands high quality water for PVC suspension, which has to achieve following target values: polyvinyl-alcohol (PVA) < 1 mg/L; ammoniated nitrogen (N-NH₄⁺) < 2 mg/L; biological oxygen demand (BOD₅) ~ 0; conductivity < 10 µS/cm; total organic carbon (TOC) < 10 mg/L and Al < 0,1 mg/L. On the other hand, this step produces one of the main streams within the overall process, whose main characteristics are as follows: alkaline pH; low chemical oxygen demand (COD) and low solids content, the majority as PVC particles. This is currently treated by a physico-chemical treatment to reduce solids content prior to final disposal along with the rest of process streams. The main challenge in this stream is the presence of PVA, which is used during the polymerization step for PVC granulometry control. Due to its polymeric structure, PVA is a low biodegradable compound that has been found to negatively interfere, even producing the collapse of the system, in membranes technology by clogging them and producing foaming episodes. Moreover, it cannot be removed by applying conventional treatments, thus new alternatives must be assessed. Reusing the effluent in the polymerization step, water consumption could be reduced up to 25%.

Although the presence of PVA makes PVC effluent a low biodegradable stream, this research has demonstrated that biological treatments are able to degrade this polymer when the biosludge culture has previously adapted to the polymer. Taking into account the high water quality demanded for the resin polymerization, the combination of the membrane biorreactor (MBR) technology with a demineralization step as reverse osmosis (RO) or ionic exchange resins, may produce a permeate of enough quality for being reused in the process. Thus, MBR technology was assessed at lab and semi-pilot scale for treating synthetic and real effluents containing PVA with the aim to validate and optimize the treatment and identify bottlenecks with a view to an industrial application. A complete removal of PVA and ammonia was obtained after MBR treatment, with high COD and BOD₅ removal percentages. Moreover, two pass RO and the combination of RO and ionic exchange resins produced an effluent with the desired characteristics for being used as fresh water during resin polymerization. After comparing both treatments, two pass RO was selected as the MBR effluent polishing step taking into account total costs related to chemicals consumption and equipment maintenance and exploitation. Finally, effluent from the MBR+RO combination was used as fresh water for PVC resins polymerization in a small autoclave, obtaining high quality PVC resins comparable with those obtained at industrial scale.

On the other hand, photo-Fenton treatments with the assistance of UV and solar radiation were also assessed for treating the PVC effluent. Taking into account the limitation related to the iron sludge generation and disposal, which had already been experienced during the

conventional Fenton treatment of PVC effluents, ferrous iron catalyst was replaced by zero valent iron microspheres, which high specific surface area may allow high COD and TOC removal percentages avoiding iron sludge production and pH adjustments. The assistance of UV light could completely remove PVA in a short period of time, achieving COD and TOC removal percentages higher than 86% and 84%, respectively; meanwhile, these percentages decreased to values below 25% when solar light was used, although PVA was also completely removed with longer treatment times. However, a more biodegradable effluent could be obtained using this cheap and abundant source of light, which appears as a feasible pre-treatment prior to other polishing technologies as membrane and biological treatments. Considering all the technologies studied in this research, the combination of MBR+RO was finally selected for the pilot study taking into account its higher applicability and knowledge in the current industry.

A MBR+RO pilot was run on the PVC production site during 14 months to assess and to optimize the treatment. Nitrification/denitrification treatments were also studied. PVA removal efficiencies close to 100% and COD and BOD₅ removal efficiencies higher than 85% were obtained. Final effluent after RO treatment was used as fresh water for PVC resins polymerization using a pilot autoclave, obtaining high quality resins. Finally, a complete feasibility study was done for an industrial application taking into account data gathered during the piloting, resulting in a payback of 5 years. Furthermore, it was obtained that this time could be dramatically decreased if PVC production has to be reduced due to fresh water restrictions because of droughts. Therefore, it is concluded that the MBR+RO technology combination for PVC effluent treatment appears as a profitable treatment for wastewater recovery and reuse in the PVC industry.

LISTADO DE PUBLICACIONES ORIGINALES

- [I] **L. Blanco**, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro. Assessment of the performance of membrane bioreactors applied to the treatment of industrial effluents containing polyvinyl alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 5442–5449.
- [II] **L. Blanco**, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro. MBR+RO combination for PVC production effluent reclamation in the resin polymerization step - a case study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 6250-6259.
- [III] **L. Blanco**, D. Hermosilla, A. Blanco, C. Negro. The application of ZVI microspheres to catalyse the photo-Fenton treatment of PVC plant effluents. Kinetics study and biodegradability enhancement. Enviado a *Journal of Hazardous Materials*.
- [IV] **L. Blanco**, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro. Assessing demineralization treatments for PVC effluent reuse in the resin polymerization step. Enviado a *Environmental Science and Pollution Research*.
- [V] D. Prieto, N. Swinnen, **L. Blanco**, D. Hermosilla, P. Cauwenberg, A. Blanco, C. Negro. Drivers and economic aspects for the implementation of advanced wastewater treatment and water reuse in a PVC plant. *Water Resources and Industry* 14 (2016) 26-30.

1 INTRODUCCIÓN

El policloruro de vinilo (PVC) es un producto de alta aplicación en la vida cotidiana, así como en la mayoría de procesos industriales (construcción, almacenaje, automovilística, agricultura, medicina, etc.). Entre sus principales aplicaciones destaca la fabricación de tuberías y marcos de ventanas y puertas y la elaboración de protecciones de cableado eléctrico. Su producción a escala global ocupa la tercera posición de polímeros más importantes, siguiendo muy de cerca al polietileno y al polipropileno. Sólo en Europa la producción total de este compuesto alcanza los 5 millones de toneladas, con una clara tendencia creciente de la demanda a largo plazo (Plastics Europe, 2013). Por otro lado, de entre los tres diferentes procesos productivos de obtención de este polímero, suspensión, emulsión y polimerización en masa, la polimerización por suspensión es el más empleado (80%), lo que implica que el uso del agua adquiere un papel importante en el proceso global. Más concretamente, el consumo medio de agua en este tipo de industria es de aproximadamente unos 3 m³/t de PVC producida (BREF, 2007). La escasez de agua es uno de los retos principales de la sociedad actual y tiende a agravarse con el tiempo debido al crecimiento de la población y a la mayor industrialización y urbanización, especialmente en aquellas zonas donde es más acusado el riesgo de sequías, como pueden ser muchas regiones de España. Considerando que en épocas de sequía las industrias instaladas en estas zonas pueden perder el derecho de disponer de agua para los procesos productivos, el impacto económico y la pérdida de competitividad de estas plantas hacen que este sea un tema de gran relevancia para el sector industrial (Ordóñez y col., 2010). Por ello, se hace necesario el estudio de nuevas vías de reducción del consumo de agua actual y de fuentes alternativas de agua para hacer frente a estas situaciones.

La producción de PVC por suspensión se realiza en tres unidades de producción bien diferenciadas: la unidad electrolítica (UE), la unidad de producción del monómero de cloruro de vinilo (VCM), y la unidad de polimerización o producción de PVC. En la unidad electrolítica se ponen en contacto cloruro sódico (sal común) con agua para obtener la primera materia prima, el cloro, el cual se somete a un pre-tratamiento consistente en sucesivas etapas

de refrigeración, filtrado, secado y compresión con objeto de alcanzar las especificaciones requeridas para su uso como materia prima en la siguiente etapa. Durante esta etapa también se producen hidróxido sódico, hipoclorito sódico y ácido clorhídrico, productos destinados tanto a la venta exterior como al consumo interno en la propia fábrica.

La obtención del VCM se produce a través del crackeo térmico del 1,2-dicloroetileno, $C_2H_4Cl_2$ (DCE), el cual se obtiene a su vez a partir de etileno suministrado externamente a la fábrica. Este etileno representa la segunda materia prima fundamental del proceso y su transformación en DCE se puede llevar a cabo mediante conversión directa en presencia de cloro o mediante una reacción de oxícloración en presencia de oxígeno y cloruro de hidrógeno obtenido del cracking posterior del DCE.

Por último, el VCM es polimerizado por cargas mediante el uso de autoclaves a presión y temperatura controladas para dar lugar al PVC, el cual tendrá diferentes calidades en función de las condiciones de operación empleadas que se fijan de acuerdo al uso final al cual vaya a destinarse. Para ello se prepara una suspensión en agua de diferentes concentraciones del monómero y se añaden diversos aditivos que condicionarán la calidad final de la resina, conjuntamente con ciertos iniciadores que son los responsables de generar los radicales libres que llevan a cabo la reacción de polimerización, e inhibidores, responsables de finalizar la reacción una vez se ha obtenido la resina deseada. Dentro de estos aditivos destacan ciertos dispersantes, cuya función principal es la de controlar la granulometría de las partículas de PVC y mantener dispersas las partículas de VCM durante la polimerización, siendo uno de los más empleados el alcohol polivinílico (PVA). Una vez finalizada la reacción, las partículas sólidas de PVC se separan de la suspensión acuosa mediante sucesivas operaciones de centrifugación y secado, finalizando con una operación de tamizado y molienda que ajusta el tamaño de partícula al estipulado en cada caso. El efluente resultante, el cual se trata mediante un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación previo a su vertido final junto con el resto de efluentes de la fábrica, es el objeto de estudio de esta tesis doctoral.

La fábrica de PVC seleccionada para la realización de esta tesis produce 300.000 toneladas de resina al año y consume entre 7000 y 8000 m^3 /día de agua. El agua es suministrada mayoritariamente a través de diversos pozos y parte tiene su origen en la red municipal de aguas. El 65% del agua consumida se emplea en el propio proceso de producción previa descarbonatación (un 60% para la etapa de electrólisis, un 10% para la síntesis del VCM y un 30% para la polimerización del PVC), un 30% se envía como aporte a las torres de refrigeración y el 5% restante se destina a la red de incendios interna de la fábrica. El agua descarbonatada es desmineralizada mediante dos tipos de tratamientos antes de su uso en fábrica: intercambio iónico con resinas y ósmosis inversa (OI). Las resinas consisten en 3 cadenas de desmineralización que pueden tratar cada una de ellas unos 80 m^3 /h de agua descarbonatada, aunque de forma general una de ellas suele encontrarse en proceso de regeneración mientras las otras dos producen agua desmineralizada. El resto del agua descarbonatada (unos 85 m^3 /h) es desmineralizada mediante ósmosis inversa tras un pre-tratamiento con filtro tricapa y microfiltro.

Así mismo, dentro de la etapa de producción de PVC existe una cadena de desmineralización que trata unos 15 m^3 /h de agua, a cuya unidad se alimenta parte del efluente de un tratamiento de ultrafiltración (UF) cercano a la misma, y cuya producción de agua se emplea como agua de limpieza y enjuagues dentro de la unidad de polimerización, lo que

supone una reducción del consumo de agua dentro del proceso. Por otro lado, se dispone también de un cierre de circuitos en esta etapa correspondiente al empleo de filtros prensa para filtrar los lodos provenientes de la etapa de clarificación del efluente de PVC, lo que permite reducir en parte el consumo total de agua en el complejo. De esta manera, la planta presenta un menor consumo de agua que el indicado en el BREF (2007), por lo que el siguiente paso es evaluar la posibilidad de recuperar el efluente proveniente de las centrífugas tras su clarificación, el cual representa un porcentaje significativo del total de agua consumida en el proceso.

En función de la calidad del agua final obtenida tras estos pre-tratamientos, ésta se destina hacia la unidad de electrolisis para la obtención de cloro o al proceso de polimerización de la resina para llevar a cabo la suspensión. Esta última etapa es la más limitante, ya que requiere de un agua de alta calidad que cumpla las especificaciones siguientes: concentración de PVA < 1 mg/L; contenido de $\text{N-NH}_4^+ < 2$ mg/L; $\text{DBO}_5 \sim 0$; Conductividad < 10 $\mu\text{S/cm}$; Carbono Orgánico Total (COT) < 10 mg/L y contenido de Al $< 0,1$ mg/L. La no conformidad de alguna de estas variables puede implicar la obtención de PVC de baja calidad y, por tanto, no apto para los usos finales a los que está destinado.

1.1 Aguas residuales en la industria del PVC

El efluente resultante del proceso global de obtención de PVC se trata en una estación de tratamiento de aguas residuales (ETAR) situada dentro de las instalaciones de la propia fábrica de obtención del polímero. Este efluente es una combinación de las distintas corrientes acuosas resultantes de las diferentes etapas del proceso, algunas de las cuales deben someterse a un pre-tratamiento anterior. La ETAR consiste en un tratamiento de neutralización y desinfección que permite adecuar el agua final para su vertido mediante la adición de hidróxido sódico, ácido clorhídrico e hipoclorito sódico.

De forma general pueden diferenciarse tres grandes corrientes acuosas con diferentes calidades en la fábrica de PVC: la corriente de las torres de refrigeración, la purga de las unidades de desmineralización (resinas de intercambio iónico y OI) y la corriente resultante de la centrifugación de la suspensión de PVC (también denominada licor madre). Las dos primeras corrientes contienen principalmente sales y partículas en suspensión fácilmente tratables por métodos convencionales; sin embargo, el agua de salida de las centrífugas contiene PVA y una alta proporción de sólidos procedentes de la etapa de polimerización de la resina, por lo que se suele someter a un tratamiento previo de clarificación mediante sendas etapas de coagulación-floculación. El efluente se introduce primero en un tanque de coagulación en el que se añade policloruro de aluminio (PCA) e hipoclorito sódico a pH ácido y el agua de salida es posteriormente clarificada por floculación mediante el empleo de polielectrolito en medio básico (floculante N-71605, suministrado por NALCO), ya que se ha demostrado que la combinación de coagulantes de iones inorgánicos con polielectrolito soluble en agua presenta gran efectividad en procesos de coagulación-floculación de aguas que contienen partículas de PVC, con mayores efectividades en el caso de usar aluminio en lugar de otros iones metálicos (AlMubaddal y col., 2009). El agua clarificada resultante, que en la fábrica objeto de estudio es de unos 80 m³/h, es actualmente enviada a la ETAR junto con el resto de efluentes del proceso. Teniendo en cuenta la magnitud de este efluente y la situación de estrés hídrico a la que está sometida la región donde se sitúa la fábrica, se hace

necesario evaluar tratamientos que permitan regenerar esta corriente con el fin último de reutilizarla en el propio proceso, lo cual supondría un ahorro de agua de hasta un 25%. Sin embargo, las características del mismo y la presencia de ciertos compuestos, como el PVA, dificultan el proceso de regeneración de este tipo de efluentes.

El PVA es un polímero sintético soluble altamente utilizado en la industria textil y en la fabricación de una amplia gama de compuestos gracias a su gran flexibilidad, dureza, estabilidad química y capacidad adhesiva, entre otras (Rongrong y col., 2011; Hsu y col., 2011). Se considera un copolímero del alcohol de vinilo y el acetato de vinilo, y se obtiene por hidrólisis del acetato de polivinilo. La ecuación 1 muestra su fórmula química:



Se sabe que por su naturaleza y características, el PVA puede interferir en los procesos de separación por membranas debido a la formación de espumas y a frecuentes episodios de ensuciamiento (Lin and Lan, 1995; Sun y col., 2013; Balyan y Sarkar, 2013), haciendo inviable la aplicación de estos tratamientos en condiciones estables para regenerar efluentes que contienen este compuesto. Por ello, tecnologías como la ultrafiltración (UF) o la OI no pueden ser aplicadas directamente para tratar este tipo de efluentes. Además, la presencia de otros compuestos, tales como el amonio, que pueden difundir a través de las membranas de OI llegando al efluente final, hace necesaria la aplicación de otros tratamientos previos para eliminarlos, ya que pueden actuar como inhibidores del propio proceso de polimerización. Ante esto, se presenta la necesidad de desarrollar tratamientos alternativos y más avanzados para obtener un efluente final de la calidad deseada.

1.2 Aplicación de tratamientos biológicos y de membrana en combinación con etapas de desmineralización para la regeneración de efluentes de PVC

La estructura característica que presentan los plásticos hace de ellos compuestos altamente estables y con poca tendencia a ser degradados biológicamente, lo que también ocurre con el PVA (Shimao, 2001). Es por ello por lo que los efluentes industriales que contienen distintas cantidades de PVA, como es el caso de los procedentes de la industria textil, en su mayoría, además de los procedentes de la industria del PVC, se hayan tratado convencionalmente mediante tratamientos físico-químicos. Sin embargo, presentan la desventaja de que consumen grandes cantidades de reactivos necesarios para los ajustes de pH así como para llevar a cabo los mecanismos de coagulación-floculación. Además, el efluente final suele ser de baja calidad (Yang et al, 2011) y sólo una pequeña parte del PVA presente puede ser eliminado mediante estos tratamientos, siendo por tanto necesario el empleo de etapas posteriores. Incluso en ocasiones puede ocurrir que tras estos tratamientos se formen ciertos compuestos más tóxicos o contaminantes en el medio (Selcuk, 2005; Chou et al., 2010).

Sin embargo, se ha encontrado que dentro de los polímeros de vinilo el PVA es el único que puede ser degradado biológicamente por determinados microorganismos gracias a la cierta solubilidad que presenta en el agua (Chiellini y col. 2003). Durante el tratamiento biológico de ciertos efluentes que contenían este polímero pudieron obtenerse eliminaciones superiores al 90% (Schonberger y col., 1997), encontrándose ciertas limitaciones cuando se trabajaba con altas relaciones F/M (kg de DQO o PVA alimentados al sistema por kg de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (SSLM) presentes en el reactor biológico por día).

Así mismo, la temperatura del tratamiento no debía ser inferior a 18°C con objeto de garantizar una correcta degradación biológica. Por su parte, Lesinsky y col. (2005) encontraron que la eliminación de PVA podía incrementarse en un 30% al comparar su eliminación en medio acuoso a 35°C y en medio compost a 58°C durante la realización de un test de biodegradabilidad, aunque esta mejora también pudo haber sido ocasionada como consecuencia de la hidrólisis parcial del PVA a altas temperaturas (van der Zee y col., 1997).

Gracias al uso de cultivos de bacterias adaptadas, el PVA presente en diversos efluentes, tanto sintéticos como industriales, pudo ser eliminado en porcentajes por encima del 70% mediante tratamientos aerobios (Yang y col., 2012; Yu y col., 1996). Otros autores también demostraron la posibilidad de eliminar este polímero en presencia de ciertos microorganismos (Yang y col., 2011; Mori y col., 1996; Tokiwa y col., 2001). Por otro lado, el empleo de reactores anaerobios para el mismo cometido no consiguió eliminar el polímero en porcentajes superiores al 20% a pesar de emplear lodos adaptados a este compuesto (Rongrong y col., 2011), especialmente en los casos en los que las cargas de PVA en el efluente eran muy elevadas (de hasta 500mg/L). Puede concluirse, a partir de estas investigaciones, que la degradación biológica del PVA se ve significativamente disminuida trabajando con cargas de alimentación intermitentes o con bruscas variaciones de los ratios F/M, lo que supone una insuficiente adaptación de los microorganismos; así como empleando bajas edades de lodo y temperaturas por debajo de los 10°C, las cuales inhiben el adecuado crecimiento microbiano. Así mismo, Schonberger y col. (1997) demostraron que trabajando a un pH dentro del intervalo 8-9 podía reducirse significativamente el tiempo de adaptación del lodo microbiano si se comparaba con la adaptación a valores de pH cercanos a 7.

A pesar de que los tratamientos biológicos son capaces de degradar el PVA presente en diversos efluentes acuosos, es necesario aplicar tratamientos altamente eficaces para obtener un efluente final con una calidad adecuada. Ante esta situación, la tecnología de bioreactor de membrana (BRM) aparece como una alternativa prometedora en el tratamiento de este tipo de efluentes. Este sistema combina un proceso de lodos activos convencional con la tecnología de separación por membranas, de manera que es posible obtener un efluente completamente clarificado y significativamente desinfectado que podría ser posteriormente tratado en un equipo de OI (Judd, 2006). Esto se suma al hecho de que estos equipos requieren un menor espacio y además generan una cantidad de lodo menor, con la consiguiente reducción de los costes de tratamiento en comparación con la tecnología de lodos activos convencional. Sería posible incluso, en determinados casos, llevar a cabo el tratamiento con cero producción de lodos (Dialynas y Diamadopoulos, 2009). Además, estos equipos permiten trabajar con una mayor proporción de SSLM, de manera que pueden obtenerse mayores eficiencias de eliminación y mayores calidades del efluente final.

La tecnología BRM también presenta algunas desventajas, como son la alta inversión inicial de las membranas y los altos costes operativos relacionados con la aireación del lodo biológico y el coste energético derivado de las operaciones de bombeo. Así mismo, la necesidad de realizar limpiezas de forma frecuente, con objeto de evitar los problemas de polarización y de ensuciamiento de las membranas, contribuyen también de forma importante a los costes operativos en cuanto al uso de reactivos y la menor producción de agua permeada. Aunque, como se dijo anteriormente, la producción de lodos en estos sistemas es significativamente menor, el tratamiento de los rechazos suele presentar mayores dificultades

debido a la menor tendencia de los mismos a la filtración y decantación. Esto es debido a que la proporción de sólidos en suspensión y materia orgánica soluble es muy elevada gracias a la alta retención que presentan los BRM (Cicek, N., 2003). Así mismo, el hecho de trabajar a altas edades de lodo puede producir una cierta acumulación de materia inorgánica en el sistema, llegando a ser tóxica para los microorganismos; aunque, por otro lado, se mejora la aclimatación del lodo para degradar compuestos poco biodegradables y moléculas complejas, o incluso ciertos compuestos tóxicos en concentraciones bajas o moderadas (Barrios-Martínez y col., 2006).

En función de cómo esté estructurada la configuración del BRM, estos pueden clasificarse en dos tipos: BRM externos, en los cuales la membrana se encuentra situada externamente al reactor biológico; y BRM integrados, en los que la membrana se encuentra totalmente sumergida en el lodo biológico y la filtración se realiza creando una presión negativa en el lado del permeado. De forma general, el coste energético total de los BRM externos puede suponer dos órdenes de magnitud los de un BRM sumergido, siendo mayoritariamente relativos a la aireación requerida para suministrar el oxígeno al lodo biológico, las operaciones de bombeo y las limpiezas de la membrana. Sin embargo, los costes iniciales son mayores en el caso de los BRM sumergidos debido a que trabajan a flujos menores y, por tanto, requieren mayor área de membrana que los BRM externos (Gander et al., 2000).

La tecnología BRM se ha aplicado en los últimos años para el tratamiento de diferentes aguas de proceso y municipales (Galil y Levinsky, 2007; Kumar y col. 2012; Satyawali y Balakrishnana, 2008; Li y Chu, 2003). Sin embargo, en la mayor parte de los casos en los que el objetivo del tratamiento es la reutilización del efluente para un determinado fin se requiere alcanzar una calidad del agua mayor, para lo cual es necesario aplicar un post-tratamiento de pulido (Brik, 2006). Estas etapas de pulido suelen ser procesos de desmineralización para disminuir el contenido de sales presentes en el efluente.

Existen diferentes tecnologías de desmineralización que pueden aplicarse para el tratamiento y reutilización de efluentes acuosos, entre las que destacan la desionización por intercambio iónico, la evaporación/condensación térmica y las tecnologías con membranas, como la electrodialisis, la OI y la nanofiltración, pudiendo también emplearse una combinación de varias de las anteriores (Mezher, 2011). La selección de la tecnología de desmineralización óptima vendrá determinada por la calidad final del agua requerida y por las limitaciones técnicas y económicas del tratamiento global del efluente.

De forma general las tecnologías de desmineralización basadas en la aplicación de calor han estado más limitadas industrialmente debido al alto consumo energético que requieren, lo que ha exigido una alta dependencia del suministro de centrales térmicas o eléctricas cercanas a estas instalaciones. Por ello, las tecnologías de membrana y los lechos de intercambio iónico han tomado ventaja en los últimos años (Chandrasekara, 2015). En la actualidad, de hecho, la OI es una de las que mayor eficiencia presenta en rechazo de sales y gran variedad de compuestos contaminantes a costes de tratamiento bajos, a la vez que permite obtener efluentes de una alta calidad que permiten cumplir con limitaciones exigentes de vertido o reutilización (López-Ramírez y col., 2006; Ordoñez y col., 2011). Esta tecnología está basada en el empleo de membranas semipermeables que por aplicación de una cierta presión externa permiten obtener un permeado libre de sales (Fritzmann, 2007). Su combinación con la tecnología BRM, por otro lado, ha sido claramente satisfactoria en el tratamiento y

regeneración de diferentes efluentes, tanto urbanos (Tam y col., 2007; Dialynas y Diamadopoulos, 2009) como industriales (Norouzbaharia y col, 2009) con el fin último de reutilizarlos.

Uno de los principales factores a tener en cuenta en el empleo de membranas de OI es el rechazo de sales requerido y la vida útil de la membrana, esta última directamente ligada al ensuciamiento originado durante el tratamiento y a la frecuencia y efectividad de las limpiezas químicas realizadas. Estos dos factores, a su vez, están directamente condicionados por el material de la membrana, pues se ha demostrado que el ensuciamiento orgánico es directamente dependiente de la hidrofobicidad de la membrana, además de otras características como la rugosidad de la superficie, la carga o el peso molecular de corte (Howe, 2006). En general, las membranas hidrofílicas presentan una mayor resistencia al ensuciamiento en comparación con aquellas de naturaleza hidrofóbica (Jönsson y Jönsson, 1995); dentro de las hidrofílicas, además, existen ciertas membranas fabricadas con poliamidas aromáticas que han demostrado gran estabilidad y un alto porcentaje de rechazo de sales (Norouzbahari y col., 2009). Por ello, la selección del material de la membrana es uno de los factores a tener más en cuenta para implementar un proceso de desmineralización a escala industrial. Sin embargo, no se puede predecir el buen funcionamiento de la OI durante el tratamiento de efluentes que contienen compuestos tales como el PVA, de manera que se hace necesario aplicar una etapa previa que permita eliminarlo y a la vez que produzca un efluente de una calidad tal que pueda usarse como alimentación a la OI. Es por esta razón por la que se plantea la necesidad de evaluar la combinación de un tratamiento de BRM previo a un proceso de OI para regenerar el efluente objeto de estudio de esta tesis doctoral.

Por otro lado, la tecnología de intercambio iónico mediante el empleo de resinas también presenta una alta eficiencia para la desmineralización de efluentes gracias a su elevada cinética y a su eficacia en el tratamiento de cargas elevadas (Fu y Wang, 2011). Además, se ha demostrado su alta eficiencia en la eliminación de determinados compuestos presentes en efluentes acuosos como el amonio (Jorgensen y Weatherley, 2003) o ciertos metales pesados como el cobre (Rengaraj y col., 2001), así como su empleo en el tratamiento de efluentes para fines de recuperación de aguas (Raghu y Basha, 2007; Alexandratos, 2009), pudiéndose combinar en ocasiones con operaciones de OI para obtener efluentes de una mayor calidad (Kabay y col., 2007).

La tecnología de intercambio iónico consiste en el empleo de resinas de diferente naturaleza que retienen los iones presentes en el agua a tratar produciendo como resultado un efluente desmineralizado. De forma general la secuencia de tratamiento consiste en eliminar en primer lugar los cationes presentes en el agua, tales como los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} , mediante el empleo de resinas catiónicas que intercambian sus grupos H^+ o Na^+ por estos cationes de mayor tamaño, en operaciones que se suelen denominar de ablandamiento del agua. Posteriormente, el efluente se hace pasar a través de resinas aniónicas que suelen contener grupos OH^- intercambiables con los aniones presentes en el agua, tales como los cloruros (Cl^-), consiguiendo desmineralizar total o parcialmente el efluente en función de su conductividad y la capacidad de la resina. En comparación con los procesos de OI, el empleo de resinas requiere de un menor consumo energético, pero presenta la principal desventaja de que requiere del empleo de altas cantidades de productos químicos necesarios para llevar a cabo las regeneraciones una vez las resinas se saturan. En la actualidad continúa

investigándose sobre la optimización de la regeneración de las resinas con objeto de reducir el coste de operación y los tiempos de regeneración (Chandrasekara y Pashley, 2015).

Teniendo en cuenta las especificaciones requeridas para poder reutilizar el efluente en la etapa de polimerización de la resina, la combinación de la tecnología BRM con un proceso de desmineralización por OI o resinas de intercambio iónico se presenta como una alternativa prometedora para la obtención de un efluente de alta calidad que pueda ser empleado como agua de alimentación en la etapa de polimerización de la resina. Sin embargo, en base a los datos publicados, no se puede prever su viabilidad técnica ni económica sin realizar una evaluación de la combinación de estos tratamientos a escala de laboratorio y de planta piloto industrial, lo que constituye uno de los objetivos de esta tesis.

1.3 Aplicación de procesos avanzados de oxidación para la regeneración de efluentes de PVC

Los procesos avanzados de oxidación están basados en el empleo de radicales hidroxilo OH^\bullet para degradar la materia orgánica presente en el medio gracias a su elevado potencial de oxidación, mostrando una elevada efectividad en el tratamiento de una gran variedad de compuestos (Glaze y col., 1987; Legrini y col., 1993; Hermosilla y col., 2009). La alta reactividad de este radical permite oxidar fácilmente la materia orgánica presente en el medio según el siguiente mecanismo de reacción (ecuaciones 2 y 3, Huang y col., 1993):

a) Reacción de adición de OH^\bullet :



b) Reacción de abstracción del hidrógeno atómico:



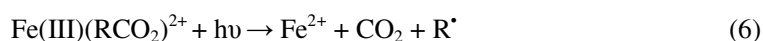
siendo R^\bullet los radicales orgánicos formados en el medio, cuya alta inestabilidad hace que tiendan rápidamente a reaccionar con los radicales hidroxilo para dar lugar a productos oxidados.

En función de la fuente empleada para generar estos radicales, los procesos avanzados de oxidación se clasifican en un tipo u otro. De entre todos ellos destaca el proceso Fenton como uno de los más rápidos y efectivos (Esplugas y col., 2002), consistente en el empleo de peróxido de hidrógeno y sales de Fe(II) , cuya combinación da lugar a los radicales hidroxilo (ecuación 4):



Una de las ventajas más importantes de este proceso es que los reactivos empleados son relativamente baratos, fáciles de usar y medioambientalmente benignos; sin embargo, posee una clara desventaja que ha limitado significativamente su aplicación a escala industrial, y es la necesidad de trabajar a pH ácido para conseguir una mayor solubilidad de las sales de hierro y una mayor eficiencia, lo que puede aumentar el coste total del tratamiento y la presencia de sales en el efluente final. A esto se suma el hecho, por otro lado, de que una vez la reacción finaliza y es neutralizada, se produce la precipitación de ciertos hidróxidos de hierro que dan lugar a la generación de grandes cantidades de lodo que debe ser tratado convenientemente, limitando así la viabilidad del tratamiento (Son y col., 2009). Una de las alternativas que existen para reducir estos lodos es el empleo de radiación UV o solar durante

estos tratamientos, gracias a la regeneración de los iones ferrosos (Kavitha y Palanivelu, 2003) (ecuaciones 5-6):



Sin embargo, la manera más eficiente de evitar la formación de estos lodos es la sustitución del catalizador de hierro convencional por otros catalizadores, como es, por ejemplo, el hierro monovalente (Fe^0), dando lugar a los denominados procesos Fenton heterogéneos, en donde la reacción principal de degradación se representa por la ecuación 7:



Este hierro monovalente puede ser empleado en diversas formas, siendo una de ellas en forma de microesferas. Estas presentan la ventaja de poseer una superficie específica elevada, requiriendo con ello una menor proporción de catalizador para llevar a cabo el mismo proceso.

Se han desarrollado diversos estudios sobre el empleo de hierro monovalente en distintas formas para tratar diversos compuestos orgánicos (Barreto-Rodrigues y col., 2009; Khan y col., 2009; Prousek y col., 2007; Fu y col., 2010). Otros estudios se han enfocado en el tratamiento de efluentes que contienen PVA procedentes de la industria textil, principalmente (Lin y Lo, 1997; Shan y col., 2009). Sin embargo, no existen investigaciones enfocadas al tratamiento de efluentes de PVC, ni que empleen microesferas de hierro cero como catalizador de procesos Fenton.

En el complejo industrial donde se desarrolló esta tesis doctoral se realizaron algunos ensayos con el reactivo Fenton para tratar el efluente de PVC, pero la alta generación de lodos de hierro y la necesidad posterior de tratarlos hizo inviable una posible aplicación a escala industrial. Por ello, uno de los objetivos de esta tesis será evaluar la eficacia de sustituir el catalizador Fenton convencional por microesferas de hierro cero en asistencia con luz UV y solar para estudiar la eliminación de materia orgánica obtenida y el grado de producción de lodos de hierro durante el tratamiento de efluentes de PVC.

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

A pesar de los esfuerzos llevados a cabo en la industria del PVC para reducir al máximo el consumo de agua, la situación de estrés hídrico que siguen presentando algunas regiones, así como la creciente demanda de productos de PVC, crean la necesidad de evaluar alternativas viables para la recuperación de los efluentes de este tipo de industrias con el fin último de reducir la dependencia del proceso productivo con la disponibilidad de agua de alimentación. Con ello, esta actividad industrial podría hacerse más sostenible tanto desde el punto de vista medioambiental como económico.

Para realizar esta tesis doctoral se ha seleccionado la fábrica de INOVYN situada en Martorell (Barcelona), teniendo en cuenta una serie de razones: 1) esta planta está localizada en el Llobregat, cerca de Barcelona, una zona caracterizada por sufrir estrés hídrico y estar sometida a importantes limitaciones legales en cuanto al uso y vertido de agua, lo que implica que, en ocasiones, sea necesario disponer de agua de consumo humano para fines industriales debido a las limitaciones que afectan a los pozos adyacentes; 2) esta planta ya ha cerrado diversos circuitos internos del proceso y emplea agua reciclada en distintas etapas del mismo, como aquella que se obtiene de la filtración de los lodos de la etapa de clarificación del efluente de la etapa de polimerización de la resina. En la actualidad es una de las plantas europeas con menos consumo de agua, produciendo PVC mediante el proceso de polimerización por suspensión con unos 2m³/t de PVC producido, por lo que las alternativas de reutilización de agua deben pasar por la reutilización del efluente final; 3) debido a la necesidad de incrementar la producción de PVC por la actual demanda, se hace necesario buscar una fuente alternativa de agua. Por tanto, se plantea la necesidad de evaluar un tratamiento avanzado del efluente final de PVC para su empleo como agua de alimentación en el proceso. De esta manera, el incremento de la producción no supondría un incremento en la demanda de agua.

En la Figura 1 se muestran los tratamientos evaluados en esta tesis doctoral para la regeneración de efluentes de PVC.

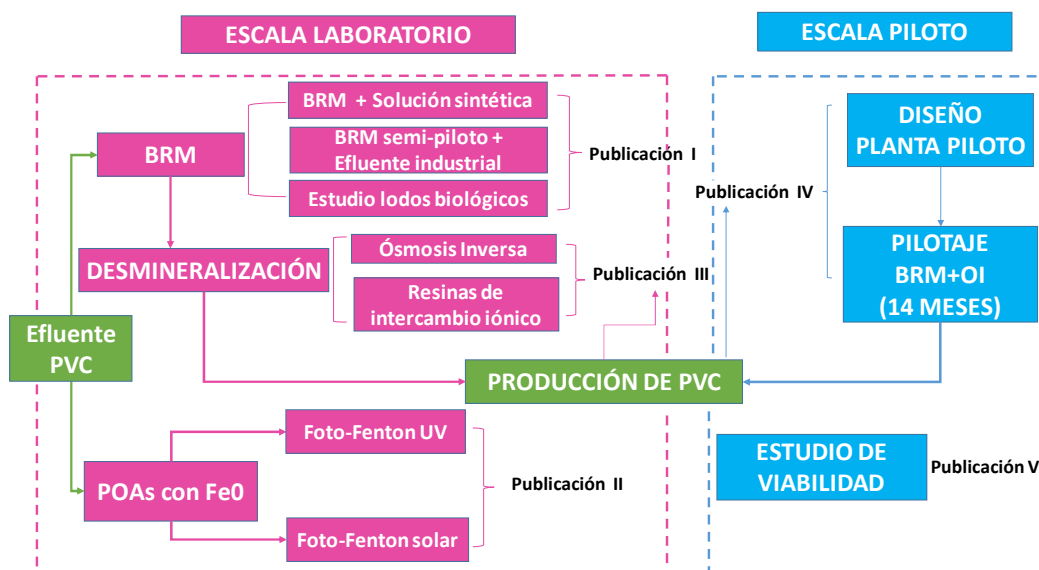


Figura 1. Tecnologías de tratamiento evaluadas para alcanzar el objetivo general de esta tesis doctoral.

De este modo, el objetivo general de esta tesis doctoral es la reducción del consumo de agua en la producción de PVC mediante la regeneración y posterior reutilización del efluente en la etapa de polimerización. Para alcanzar este objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluar a escala de laboratorio y semi-piloto la aplicación de la tecnología BRM para tratar efluentes sintéticos e industriales que contienen PVA (**PUBLICACIÓN I**).
2. Evaluar a escala de laboratorio la aplicación de tratamientos avanzados de oxidación, en concreto la modificación de procesos Fenton asistidos con luz UV y solar mediante la sustitución del catalizador de hierro convencional por microesferas de hierro cero en combinación con peróxido de hidrógeno, con el fin de evitar la generación de lodos y reducir el empleo de sales (**PUBLICACIÓN II**).
3. Evaluar y comparar tecnologías de desmineralización para tratar el efluente del BRM con el fin último de reutilizarlo como agua de alimentación en la producción de resinas de PVC a escala de laboratorio y comparar su calidad con aquellas obtenidas en el complejo industrial (**PUBLICACIÓN III**).
4. Validar la combinación del tratamiento BRM+OI en dos pasos para el tratamiento, a escala piloto, del efluente de la fábrica de PVC en el complejo industrial, empleando el permeado resultante en la producción a escala piloto de resinas de PVC para su comparación con las resinas obtenidas en la propia fábrica (**PUBLICACIÓN IV**).
5. Evaluar la viabilidad económica de la implantación a escala industrial del tratamiento combinado BRM+OI en dos pasos en el complejo industrial de Martorell (**PUBLICACIÓN V**).

3 COMBINACIÓN DE TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS Y DE MEMBRANA A ESCALA DE LABORATORIO Y SEMI-PILOTO

3.1 Materiales y métodos

Con objeto de estudiar el comportamiento microbiológico del tratamiento de soluciones acuosas que contienen PVA, se empleó un BRM de laboratorio alimentado con una solución sintética que contenía diversas cantidades de este polímero conjuntamente con diversos nutrientes. De esta manera se llevó a cabo la evaluación de la aclimatación del lodo biológico a este tipo de aguas y la influencia que determinados parámetros, como la temperatura, la carga orgánica y el tiempo de retención hidráulico (TRH), tenían sobre el tratamiento biológico.

El equipo empleado en este estudio fue un BRM Armfield (Armfield Limited, Ringwood, Inglaterra) de membrana de micro-filtración plana de polietileno de alta densidad con un volumen total de 10 L y dotado de cuatro aireadores situados en la parte inferior del equipo para proveer el oxígeno necesario para la degradación biológica. Los valores de pH y oxígeno disuelto (OD) se midieron de forma continua mediante sendos sensores instalados en el equipo. En la Figura 2 se muestra una fotografía del equipo. El tamaño medio de poro de la membrana fue de 50-70 μm , con un área total de 0,106 m^2 . El flujo medio empleado en el tratamiento fue de 5,6 $\text{L/m}^2\text{h}$ (LMH). La filtración de agua se llevó a cabo de forma continua a presión atmosférica. Debido a la configuración del BRM de laboratorio no se llevaron a cabo ciclos de relajación o lavado en contracorriente durante el tratamiento.

Por otro lado, y con objeto de estudiar la influencia de la temperatura en el tratamiento, el equipo disponía de una resistencia eléctrica y de un sensor de temperatura conectado a un panel de control que permitían ajustar la temperatura del reactor al valor deseado en cada momento. Durante los primeros meses de tratamiento no se llevó a cabo ajuste de temperatura, manteniéndose ésta en el intervalo 21-25°C. Posteriormente, se evaluaron diferentes intervalos de temperatura para estudiar el comportamiento de los microorganismos.

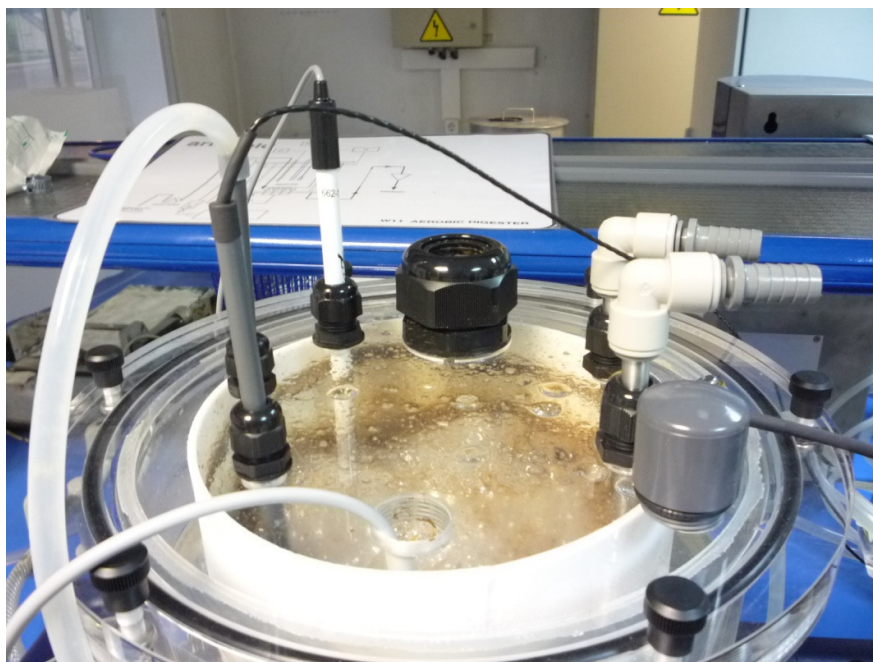


Figura 2. Imagen del BRM empleado en los ensayos de laboratorio

El BRM de laboratorio se puso en marcha empleando 8 L de lodo biológico procedente de la depuradora de una fábrica de papel reciclado, con una carga inicial de 0,1 kgDQO/kgSSLM/día y un TRH de 14 horas. La selección de este tipo de lodo se llevó a cabo teniendo en cuenta que los efluentes de este tipo de fábricas pueden contener determinadas cantidades de PVA procedentes del papel reciclado, con lo que es posible encontrar determinadas bacterias que estén aclimatadas a este compuesto, lo cual se estudiará con más detalle posteriormente.

Durante los primeros días del tratamiento, y con objeto de estabilizar el lodo biológico, el BRM se alimentó con una solución sintética que contenía glucosa, peptona y levadura en un ratio de 100/41/30, de manera que se trabajara a una relación de DQO/N de 200/5. Posteriormente, fueron añadiéndose determinadas cantidades de PVA y reduciéndose la concentración de glucosa en el agua de aporte para asegurar una DQO final de unos 200 ± 20 mg/L, ya que es el valor medio encontrado en el efluente industrial de la fábrica de PVC. Por otro lado, y con objeto de mantener una concentración de fósforo adecuada, se añadieron determinadas cantidades de una solución de KH_2PO_4 considerando de forma general el ratio $\text{DQO/P} = 200/1$ mg/L. Por último, se añadió la solución de micronutrientes (1 mL/L agua sintética) que contenía cloruro cálcico, cloruro férrico y sulfato de magnesio con objeto de mejorar el tratamiento biológico.

Debido a la dificultad de aclimatar el lodo de la fábrica de papel a las soluciones de PVA, se añadió al reactor lodo procedente de la depuradora de una fábrica de PVC (Solvay, Tailandia) con objeto de acelerar el tratamiento. Posteriormente se estudió el efecto de la temperatura, para lo cual se incrementó la misma dentro del intervalo 25°C-45°C. Para estudiar el tratamiento biológico, se tomaron y analizaron muestras entre 2-5 veces por semana para medir las siguientes variables de acuerdo a las metodologías descritas en los Standard

Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005): pH, conductividad, concentración de PVA, DQO, DBO₅, SSLM, SSVLM (sólidos en suspensión volátiles en el licor de mezcla), NT (nitrógeno total), amonio y fosfatos. La DQO se analizó mediante colorimetría a 600 nm empleando un espectrofotómetro Aquamate (Thermos Scientific AQA 091801, EEUU), mientras que la medida de DBO₅ (a 20°C y pasados 5 días) se realizó empleando el inóculo de PolySeed y siguiendo el procedimiento descrito en el método estándar (2005). La concentración de amonio se midió utilizando una sonda selectiva del compuesto (Metrohm Ltd. CH-9101, Herisau, Suiza), empleando para la medida de NT y COT un analizador TOC/NT multi N/C® 3100 (Analytik Jena AG, Jena, Alemania) con oxidación catalítica de óxido de cerio a 850°C mediante el método de combustión infrarroja. Por último, la concentración de PVA se midió por análisis espectrofotométrico por adición de ácido bórico y soluciones de yodo de acuerdo al método descrito por Finley (1961). El PVA empleado para llevar a cabo las calibraciones y para preparar las soluciones sintéticas del polímero fue suministrado por Kuraray Specialties Europe (Frankfurt, Alemania).

Una vez se inicia el estudio a escala laboratorio de soluciones sintéticas de PVA y se identifican los principales problemas y necesidades del tratamiento, se comenzó en paralelo con los ensayos a escala semi-piloto empleando agua real procedente de la fábrica de PVC y un BRM de mayor complejidad y tamaño. La principal razón de realizar este estudio en paralelo fue, por un lado, estudiar el proceso de ultrafiltración, el cual condiciona muy estrechamente la viabilidad de todo el tratamiento; y por el otro, comparar el tratamiento biológico del efluente real con uno sintético, de manera que se considerara la viabilidad propia de este tipo de efluentes en vistas a una aplicación industrial.

El equipo semi-piloto empleado fue un BRM de Zenon (GE, Connecticut, EEUU) provisto de una membrana de ultrafiltración (UF) de fibra hueca ZeeWeed-10 con un tamaño medio de poro de 0,04 µm y un área efectiva de 0,93 m². Este equipo se puso en marcha un mes después del BRM de laboratorio y fue alimentado con efluente real de la fábrica de Martorell durante aproximadamente 9 meses. En la Figura 3 se muestra una imagen del equipo, el cual consiste en dos unidades independientes, una de unos 40 L que hacía las veces de reactor biológico, y la segunda de unos 30 L en donde estaba inmerso el módulo de membrana. El agua a tratar se alimenta en el primer tanque, pasando a continuación a la zona de filtración donde se obtiene el permeado a través de una bomba de vacío. El caudal de recirculación de lodo entre el tanque de membrana y el tanque biológico se fijó en un valor de 7,5 L/h.

La operación del BRM semi-piloto se fijó de manera que se alternaban ciclos de UF de 300 s con ciclos de contralavado (CL) de 20 s, así como con ciclos de reposo correspondientes al momento de llenado del tanque biológico. Los flujos medios de ultrafiltración y contralavado durante el tratamiento fueron de 20,7 LMH y 27,2 LMH, respectivamente. Teniendo en cuenta los tiempos de llenado del equipo, el flujo medio global del tratamiento fue de 5,4 LMH.

El efluente de la fábrica de PVC se recibía en contenedores de 1 m³ y era alimentado conjuntamente con una solución de dihidrogenofosfato potasio con objeto de asegurar una concentración mínima de fósforo en el tanque biológico, de acuerdo a la relación DQO/P = 200/1. Las características medias de este efluente durante todo el tratamiento se recogen en la Tabla 1. Al igual que en el caso del BRM de laboratorio, se añadió durante el tratamiento la

solución de micronutrientes facilitada por Omex (Nutromex TEA 310), en una concentración de 250mL/t DQO.

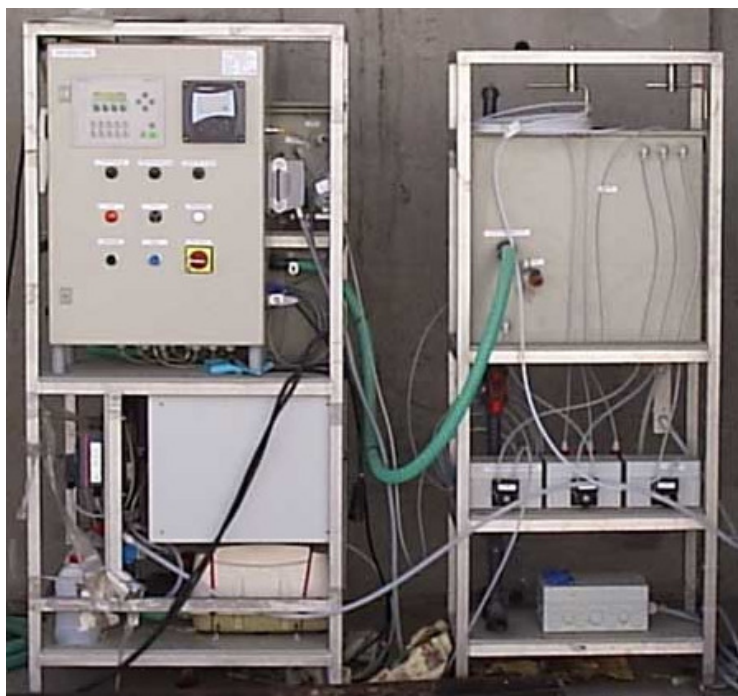


Figura 3. Imagen del BRM semi-piloto empleado en los ensayos de laboratorio.

Tabla 1. Características medias del efluente de PVC industrial empleado como alimentación del BRM semi-piloto.

Parámetro	Valor
pH	$8,0 \pm 0,8$
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1263 ± 267
PVA (mg/L)	72 ± 26
DQO (mgO_2/L)	300 ± 124
DBO ₅ (mgO_2/L)	98 ± 10
PO ₄ -P (mg/L)	$0,1 \pm 0,1$
NT (mg/L)	29 ± 6
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	26 ± 7

Durante la puesta en marcha del equipo se empleó lodo activo procedente de una fábrica de papel (79%) y lodo activo aclimatado procedente de una fábrica de PVC (21%). El volumen efectivo que se empleó en el tratamiento fue de 50 L y se fijaron unos valores iniciales bajos de carga orgánica de $0,13 \text{ kgDQO}/\text{m}^3\cdot\text{día}$ y $0,012 \text{ kgDQO}/\text{SSLM}\cdot\text{día}$ con objeto de favorecer

el proceso de aclimatación del lodo. Durante esta primera fase de adaptación el TRH se fijó en 48 horas, disminuyendo posteriormente a 9 horas una vez se optimizó el tratamiento. Debido a la baja carga orgánica del influente y a la disminución del contenido en sólidos registrado durante los primeros días de tratamiento, no se realizó purga de lodo. Los valores medios de SSLM y SSVLM medidos durante el estudio fueron 5,6 g/L y 3,8 g/L, respectivamente.

Con objeto de mantener la membrana en buenas condiciones y de evitar limpiezas químicas frecuentes, se realizaron limpiezas CIP (de las siglas en inglés, cleaning in place) dos veces por semana con hipoclorito sódico (NaOCl) a una concentración de 3mg/L. Estas consistían en realizar contralavados de mayor tiempo a los realizados durante los ciclos normales de tratamiento conjuntamente con una pequeña cantidad de NaOCl, de manera que no se produjera ningún daño en el lodo activo y no fuera necesario vaciar el tanque para realizar la limpieza. Una vez la presión transmembrana (PTM) superó el valor máximo de trabajo permitido para este tipo de membranas (55kPa), se realizó una limpieza química con NaOCl y ácido cítrico (AC) en mayor concentración, para lo cual se tuvo que vaciar el tanque de membrana y almacenar el lodo en el tanque biológico hasta que la limpieza finalizara. Al igual que en el caso del BRM de laboratorio, se analizaron diferentes parámetros para el control del tratamiento: pH, conductividad, PVA, DQO, DBO5, amonio, NT, fosfatos, SSLM y SSVLM.

El estudio filogenético de los lodos empleados en el estudio de laboratorio y semi-piloto se realizó incubando 1 g de muestra junto con 9 mL de solución fijativa (PBS, 0.5 % Tween 20, 2% Formaldehído) en agitación durante hora y media. Posteriormente, se separaron las células inorgánicas mediante centrifugación, por gradiente de densidad, usando el medio no iónico Optiprep (Nycomed, Oslo, Noruega). De la fase celular de cada una de las muestras se extrajeron 100 mL y se filtraron con membranas de poli carbonato (Millipore, Isopore membrane filters 0.2 μ m GTTP). Estos filtros se secaron y congelaron a -20°C para su estudio posterior.

Para determinar la composición filogenética de las muestras se empleó la técnica FISH (Hibridación por Fluorescencia in situ) mediante sondas oligonucleotídicas comercialmente sintetizadas, marcadas con el fluorocromo Cy3 (Grupo Taper): ARCH915 (dominio Archaea), EUB338I-III (dominio Bacteria), ALF1B (α -Proteobacteria), BET42a (β -Proteobacteria), GAM42a (γ -Proteobacteria), HGC69A (Bacterias gram positivas con DNA que presenta un alto contenido en G+C), CF319a (Cytophaga-Flaviobacterium grupo phylum CFB), LGC354a (Firmicutes gram positivos con DNA que presenta un bajo contenido de G+C), EPS710 (ϵ -Bacteria) y SRB385 (δ -Proteobacterias sulfato reductoras). Se utilizaron, además, una serie de tampones de hibridación (NaCl 5M; Tris/HCl 1M; SDS 10%) con una cantidad determinada de formamida en función de la sonda utilizada, así como la sonda específica y la mix EUB338I-III marcada con el fluorocromo FAM (para comprobar que efectivamente todos los positivos de las sondas específicas pertenecían al dominio Bacteria excepto la ARCH915).

Cada uno de los filtros se cortó en secciones de 0,15 cm² y se colocaron en portaobjetos de vidrio junto con el tampón correspondiente, manteniéndose a 46°C durante 90 minutos en las cámaras de hibridación, tras lo cual se lavaron tres veces con la solución tampón durante 10 minutos a 48°C. El análisis microscópico se realizó utilizando un microscopio láser confocal Leica TCS SP2 (C.A.I., Facultad de Químicas, UCM). Previamente a su análisis, los filtros se

fijaron con 4'6-diamidino-2-phenylindole (DAPI). La sonda marcada con el fluorocromo FAM fue excitada con un láser Ar a una longitud de onda de 488nm y la fluorescencia detectada con un filtro 515/30 BP. Las sondas marcadas con el fluorocromo Cy3 fueron excitadas usando un láser He-Ne a una longitud de onda de 543 nm. Para detectar la fluorescencia se usó un filtro 600/30 BP y las imágenes fueron analizadas con el software LCS Lite. El porcentaje de células positivas (Cy3; FAM-Cy3) fue referido al total de células positivas en DAPI, en al menos 20 campos seleccionados al azar por cada sección de filtro y contando un mínimo de 300 células por sección.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Caracterización del efluente

Con objeto de evaluar las condiciones iniciales de operación y las necesidades durante el tratamiento biológico, se realizó una caracterización completa del efluente de la fábrica de PVC, analizándose muestras correspondientes a cinco condiciones de producción distintas, de manera que se obtuviera una visión general de los distintos tipos de agua que pueden llegar a producirse en el complejo industrial: 1. Alta producción; 2. Lavado de filtros; 3. Baja producción; 4. Producción media; 5. Alta producción con uso de antiespumantes. Un resumen de esta caracterización queda recogido en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización del efluente del proceso de producción de PVC.

Parámetro	Unidades	Efluente	Valores medios
pH	-	7,5-9,9	8,4
Conductividad	μS/cm	952-1396	1263
Sólidos en suspensión	mg/L	<10	<10
DQOt	mg/L	194-342	300
DBO ₅	mg/L	40-300	124
PVA	mg/L	53-162	72
NT	mg/L	25-44	29
N-NH ₄ ⁺	mg/L	20-42	26
NO ₂ ⁻	mg/L	<0,18	<0,18
NO ₃ ⁻	mg/L	<3	<3
P-PO ₄	mg/L	<0,05-0,15	<0,1
CaCO ₃	mg/L	60-130	98
Cl ⁻	mg/L	190-290	130
SO ₄ ²⁻	mg/L	6-34	20

De todas las características que presenta el efluente destacar que se trata de una corriente alcalina de bajo contenido en DQO y sólidos en suspensión, con un ratio DBO₅/DQO pequeño y un ratio PVA/DQO elevado. Por otro lado, puede observarse una ausencia de fósforo en el efluente, lo que implica la necesidad de añadir este nutriente para favorecer la correcta degradación biológica, mientras que el contenido en nitrógeno es elevado, lo que permite

mantener un contenido adecuado para el tratamiento teniendo en cuenta el ratio general DQO/N/P=200/5/1, pero que hace necesario para el tratamiento general estudiar la nitrificación y las posibilidades de eliminación. Durante los ensayos, además, se añadió una solución de micronutrientes (suministrada por Omex, Reino Unido) con objeto de favorecer la degradación biológica teniendo en cuenta la pequeña proporción de los mismos en el agua de origen.

3.2.2 Aplicación de la tecnología BRM a escala de laboratorio

Como muestra la Figura 4, durante la primera semana de tratamiento se obtuvo una eliminación completa de PVA en el efluente tratándose una solución que contenía 10 mg/L de este polímero. Posteriormente, esta concentración fue incrementada a 20 mg/L, alcanzándose eliminaciones mayores del 90% durante los días posteriores. Sin embargo, unos 25 días después de la puesta en marcha del equipo se detectó un incremento progresivo de la concentración de PVA en el efluente y una disminución del contenido en SSLM en el reactor, posiblemente debido a la baja carga orgánica del influente y a la alta relación PVA/DQO del mismo. El PVA es un compuesto difícilmente biodegradable (Shimao, 2001) por lo que en concentraciones muy altas, respecto a la DQO más fácilmente biodegradable, se limita la efectividad del tratamiento. Con objeto de mejorar el proceso se procedió entonces a incrementar el contenido en SSLM de 2 g/L a 6 g/L en el equipo empleando para ello lodo activo aclimatado a este polímero. Cuatro días más tarde, la eliminación de PVA se había incrementado del 38% al 75%. Con este incremento de la eliminación de PVA, se vieron incrementados también los porcentajes de eliminación de DQO y DBO₅, tal y como se muestra en la Figura 5.

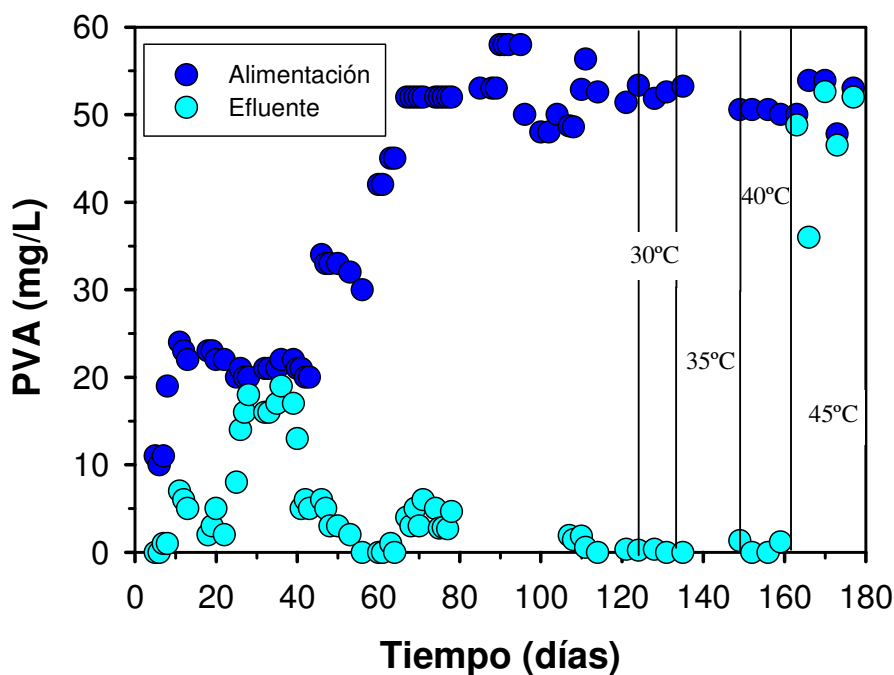


Figura 4. Evolución del PVA de la alimentación y del permeado durante el tratamiento de agua sintética en el BRM de laboratorio.

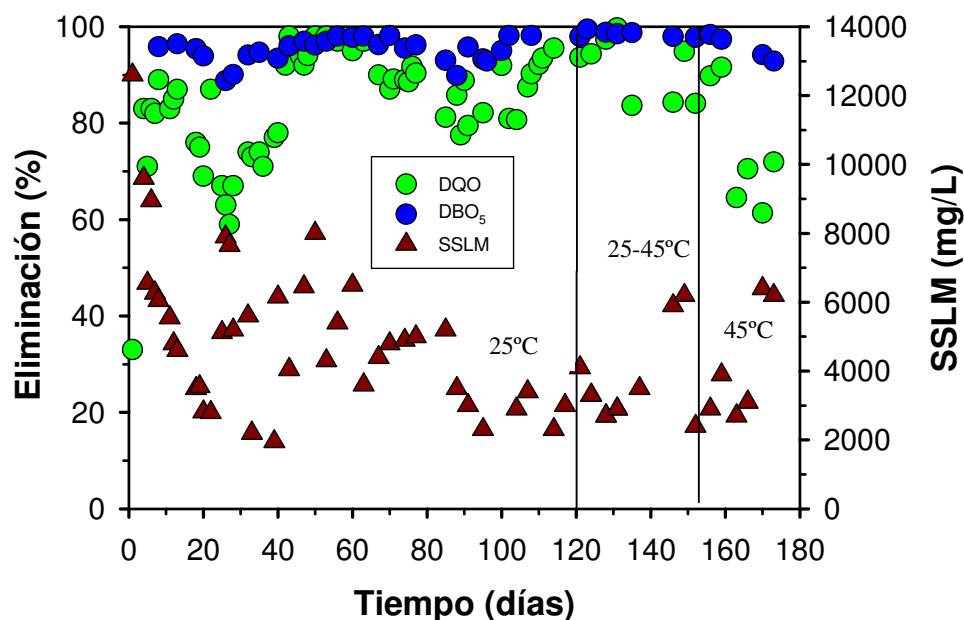


Figura 5. Eliminaciones de DQO y DBO₅ y evolución del contenido en SSLM durante el tratamiento de agua sintética en el BRM de laboratorio.

Una vez se consiguió estabilizar el sistema, se procedió a incrementar el contenido de PVA en el agua de entrada, de 20 a 30 mg/L y así paulatinamente hasta los 60 mg/L. En términos generales el sistema fue capaz de obtener unos porcentajes de eliminación de DBO₅ superiores al 95% y de DQO por encima del 90% en condiciones estables, con eliminaciones de PVA cercanas al 100%. Aun así, el tratamiento biológico estuvo muy condicionado por el valor de SSLM en el sistema y por el alto ratio PVA/DQO (>50%) de la alimentación, lo cual implicaba que el tratamiento biológico presentaba una alta sensibilidad ante las inestabilidades y los cambios bruscos en la alimentación.

Una vez el sistema fue estable a temperatura ambiente, esta variable comenzó a incrementarse paulatinamente como se indica en la Figura 4. Durante el primer incremento de temperatura ($T=30-35^{\circ}\text{C}$), los microorganismos respondieron correctamente y se mantuvo un alto porcentaje de eliminación de PVA y DQO en el tratamiento. Sin embargo, se midieron ciertas cantidades de PVA en el efluente cuando la temperatura se incrementó hasta los 40°C , aunque el sistema seguía manteniendo cierta estabilidad. No fue hasta que la temperatura se incrementó por encima de los 45°C cuando la inestabilidad del sistema fue más acusada, incrementándose significativamente el contenido de PVA en el permeado y disminuyéndose los porcentajes de eliminación de DQO por debajo del 80%. Así mismo, el contenido de nitrógeno amoniacal superó el límite impuesto para el efluente (2 mg/L) debido al empeoramiento de la nitrificación, ya que tanto a valores elevados de temperatura como a temperaturas por debajo de los 10°C se incrementa la concentración de amonio libre en disolución (Kim y col., 2006). De estos resultados puede concluirse que la temperatura presenta un papel importante en el tratamiento biológico, lo cual tendrá que ser tenido en cuenta si el tratamiento se extrapola a escala industrial, de manera que se asegure continuamente una correcta degradación biológica.

3.2.3 Aplicación de la tecnología BRM a escala semi-piloto

Como se muestra en la Figura 6 durante los primeros días de tratamiento se obtuvo una eliminación completa de PVA y altas eliminaciones de DQO y DBO₅. Por ello, una vez el sistema se había estabilizado se procedió a incrementar gradualmente la relación F/M y la carga orgánica hasta los 0,127 kgDQO/kgSSLM·día y los 0,469 kgDQO/m³·día, respectivamente. Con este incremento se redujo también el TRH a 9 horas, 18 días después del inicio del tratamiento. A consecuencia de estos cambios, se produjo una ligera subida de la concentración de PVA en el permeado (Figura 7), siendo necesarios entre 3-4 días para volver a estabilizar el sistema y alcanzar de nuevo eliminaciones cercanas al 100% de PVA y DQO (Figura 6).

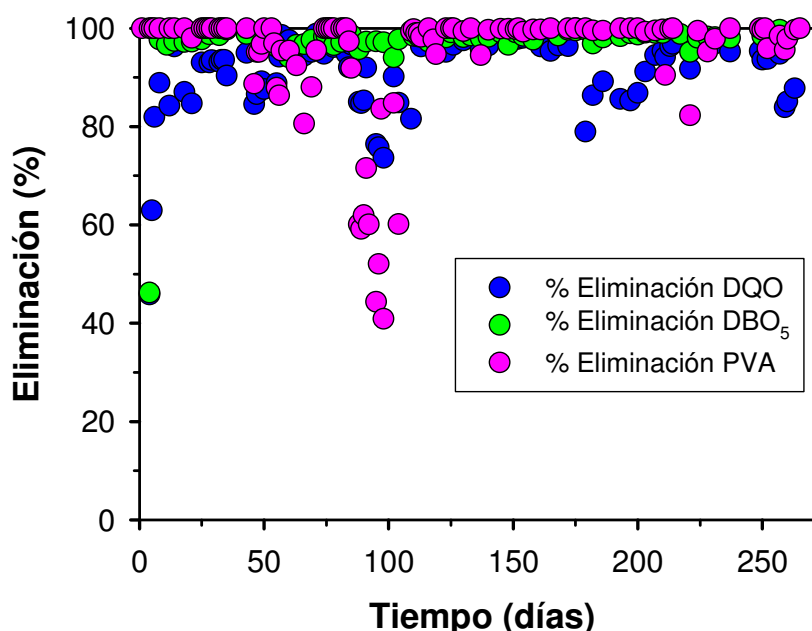


Figura 6. Eliminaciones de PVA, DQO y DBO₅ durante el tratamiento del BRM semi-piloto.

Debido a la baja carga orgánica de la alimentación, el crecimiento de sólidos en el reactor biológico no fue muy significativo, produciéndose incluso una disminución de los mismos en determinados momentos del tratamiento (Figura 8), por lo que no se realizaron purgas frecuentes en el sistema. Otra de las razones causantes de la disminución del contenido en sólidos en el BRM fue la discontinuidad en la alimentación y la producción de espumas a consecuencia de la acumulación de cierta cantidad de PVA en el lodo durante estos periodos. Esto también provocó una disminución de la nitrificación, reduciéndose el porcentaje de eliminación de amonio hasta valores inferiores al 50%. Con objeto de restablecer el sistema, se añadieron unos 22 litros de lodo no aclimatado y comenzó a dosificarse antiespumante al BRM (1mL/L lodo). El sistema fue capaz de recuperar la estabilidad y los porcentajes de eliminación entre 2 y 3 días después de estas inestabilidades.

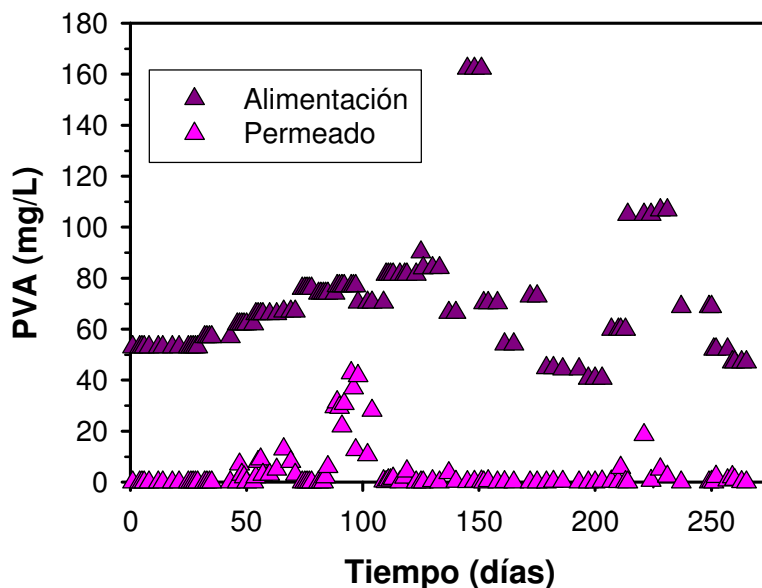


Figura 7. Contenido de PVA en la alimentación y el permeado durante el tratamiento del BRM semi-piloto.

Una vez el sistema se estabilizó completamente y estuvo trabajando de forma correcta durante varios meses, y con objeto de corroborar la robustez del tratamiento, se realizó un incremento significativo de la carga orgánica en el BRM reduciendo el contenido de SSLM a 7 g/L (el día 221 de tratamiento) y posteriormente a 4 g/L (el día 249 del tratamiento). Esto implicó incrementar la relación F/M a valores de 0,229 y 0,261 kgDQO/kgSSLM·día, respectivamente, tras lo cual el sistema fue capaz de recuperar la estabilidad en menos de 3 días, incluso trabajando a concentraciones de PVA en la alimentación más elevadas de lo habitual (Figura 7).

En general puede deducirse de estos resultados que la calidad del permeado queda asegurada si se controla el contenido de SSLM en el BRM y las relaciones F/M empleadas durante el tratamiento, las cuales deberían ser menores de 0,22-0,25 kgDQO/kgSSLM·día, lo cual supone un factor limitante en el tratamiento, como ya fue anteriormente referenciado por Schonberger y col. (1997). El empleo de mayores relaciones F/M podría llevar a la completa desestabilización del sistema debido al pequeño crecimiento de los SSLM y a la alta relación PVA/DQO presente en el agua a tratar. Por otro lado, además, se requiere un control importante de la generación de espumas mediante el empleo de antiespumantes para evitar una mayor disminución de los SSLM en el reactor biológico.

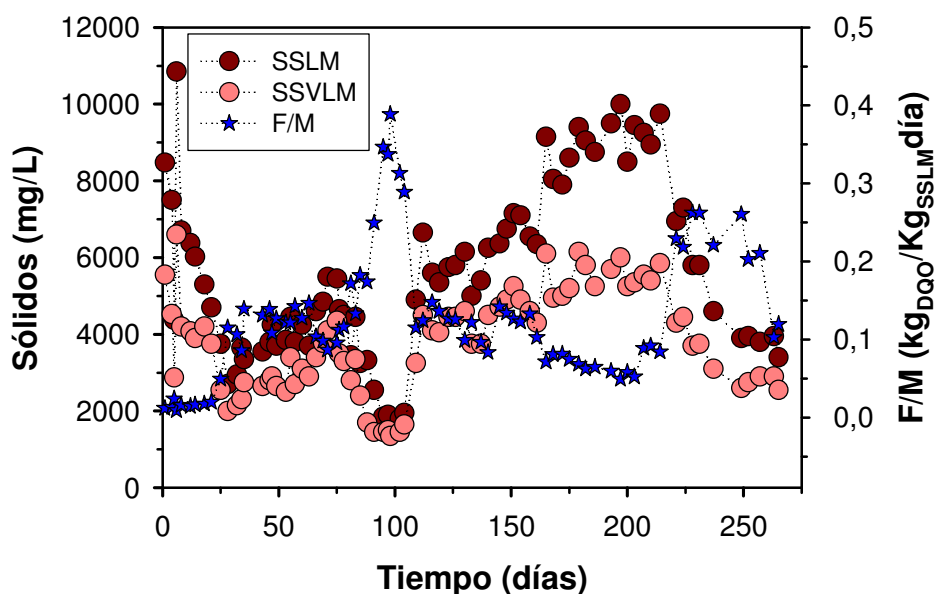


Figura 8. SSLM, SSVLM y relación F/M durante el tratamiento del BRM semi-piloto.

Con respecto a la eliminación de amonio, fue posible obtener altos porcentajes de nitrificación trabajando en condiciones estables en el BRM, aunque este proceso estuvo más influenciado por las condiciones de operación que la eliminación de DQO y PVA, especialmente por los valores de SSLM y el pH del lodo, el cual se vio significativamente disminuido durante el tratamiento siendo necesaria la adición frecuente de sosa al reactor biológico. En general, el sistema demostró una gran estabilidad, con porcentajes de eliminación de DQO y DBO₅ superiores al 90 y al 95%, respectivamente, y eliminaciones de PVA cercanas al 100%, conjuntamente con eliminaciones completas de amonio y fósforo en el permeado final.

En cuanto al proceso de ultrafiltración, durante los ocho primeros meses de tratamiento la PTM se mantuvo por debajo del máximo recomendado para este tipo de membranas (50 kPa), por lo que no fue necesario realizar limpiezas químicas. Los valores de PTM fueron incrementándose paulatinamente a lo largo del tratamiento del mismo modo que los valores de permeabilidad fueron decreciendo, según puede observarse en la Figura 9.

Con objeto de evaluar el efecto de las limpiezas CIP en el funcionamiento de la membrana, se procedió a dejar de realizarlas entre los días 40 y 70 del tratamiento, observándose un decrecimiento más acusado de la permeabilidad como consecuencia del ensuciamiento de la membrana. Por ello, estas limpiezas volvieron a realizarse durante el resto del tratamiento con una frecuencia de dos veces por semana para evitar así un incremento acelerado de la PTM.

Por otro lado, pudo observarse el efecto que tenía la acumulación de PVA en el lodo, y por consiguiente en la superficie de la membrana, en los valores de PTM durante los ciclos de UF y CL, ya que estos se vieron incrementados de manera más acusada durante los periodos de inestabilidad cuando el polímero no era degradado completamente por las diversas causas comentadas anteriormente. Este efecto ya había sido observado previamente en otros tratamientos de membrana en los que estaba presente el PVA (Lin y Lan, 1995; Sun y col., 2013), y que, por tanto, muestran la importancia de eliminar este compuesto antes de emplear

este tipo de tecnologías para evitar daños irreversibles. Debido a la estructura polimérica del PVA, su presencia puede producir un bloqueo total de los poros de la membrana, dando lugar a un aumento significativo de la PTM; así como también puede traspasar el poro de la membrana cuando se encuentra en una forma polimérica de menor tamaño, dando lugar a un permeado de peor calidad. Debido a la compleja composición de los efluentes de PVC y a su gran variabilidad de acuerdo a los distintos procesos productivos que se llevan a cabo en función de las resinas finales que quieran obtenerse, es posible encontrar una gran variedad de compuestos de PVA en el agua a tratar, de manera que cobra especial importancia mantener unas condiciones adecuadas durante el tratamiento biológico para evitar que este compuesto llegue hasta la membrana y disminuya la eficiencia global del tratamiento.

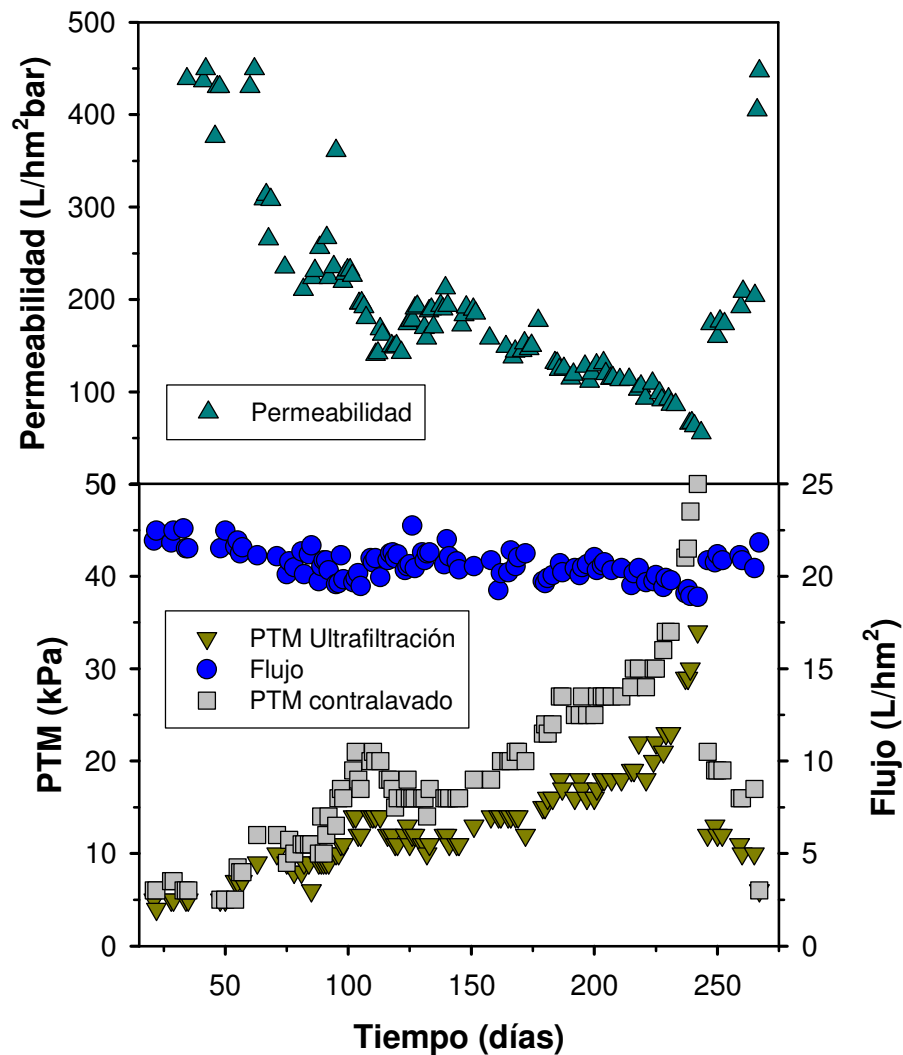


Figura 9. Permeabilidad y PTM en los ciclos de ultrafiltración y contralavado durante el estudio del BRM semi-piloto.

Una vez la PTM se vio incrementada por encima de los 50kPa se llevó a cabo una limpieza química de la membrana, para lo cual se vació el tanque de membrana y se mantuvo el lodo

aireado en el tanque biológico. Como agentes de limpieza se emplearon NaOCl y AC, reactivos químicos usualmente utilizados en estas operaciones por su alta eficacia en la limpieza de membranas de ultrafiltración (Ordoñez y col., 2011). El ciclo de limpieza que se empleó fue alternar ambos productos cada 24 horas de la siguiente manera: limpieza básica con 500 mg/L de NaOCl, limpieza ácida con 2 g/L de AC, limpieza básica con 1000 mg/L de NaOCl y limpieza ácida con 2 g/L de AC. A su vez, cada ciclo de limpieza consistió en combinar ciclos de UF con ciclos de reposo durante los que el químico podía actuar para la eliminación del ensuciamiento. El valor de permeabilidad pudo incrementarse desde los 55 L/m²hbar hasta los 200 L/m²hbar, con una PTM dentro del intervalo 10-12 kPa, valor que se mantuvo durante el siguiente mes de tratamiento (Figura 9). Como se ve en la figura 10 se obtuvo una mayor recuperación de la permeabilidad tras las limpiezas ácidas, lo que implica una mayor contribución del ensuciamiento inorgánico en la membrana debido a la composición del efluente de PVC.

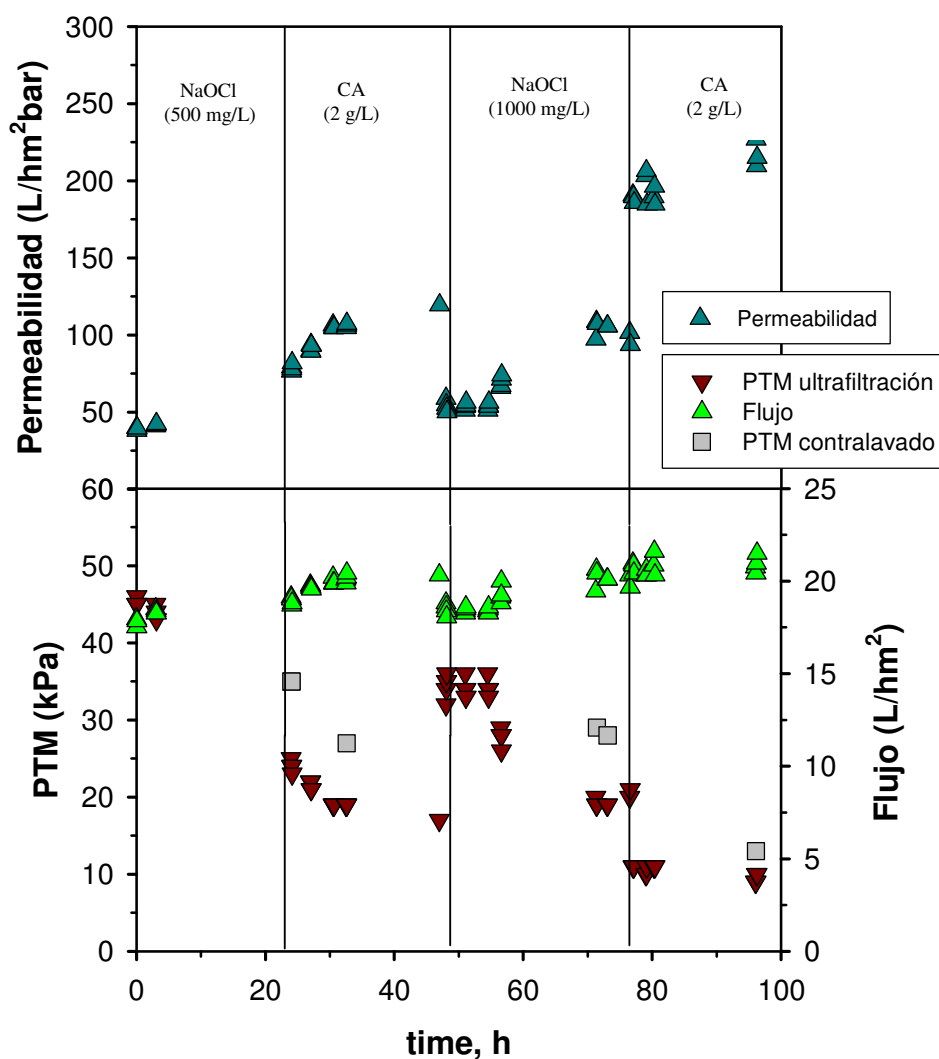


Figura 10. Permeabilidad, flujo y PTM de ultrafiltración y contralavado durante la limpieza química.

Una vez terminó el tiempo de estudio y se paró el BRM, se realizó una última limpieza química de la membrana con objeto de almacenarla en condiciones adecuadas, consistiendo en una limpieza básica con 500 mg/L de NaOCl y una limpieza ácida con 2g/L de ácido cítrico. Tras esto la permeabilidad pudo incrementarse hasta los 400 L/m²hbar (filtrando agua, sin lodo en el tanque) y la PTM pudo reducirse hasta los 6 kPa (Figuras 9 y 10). Esto implica que es posible alcanzar una recuperación casi completa de la permeabilidad de la membrana al alcanzarse valores cercanos a los obtenidos al principio el tratamiento, lo que supondría a escala industrial un importante ahorro económico con respecto a la periodicidad de la sustitución de las membranas.

Tras el estudio en laboratorio y escala semi-piloto, se concluye que el tratamiento del efluente de PVC mediante la tecnología BRM es técnicamente viable, y que una posible aplicación a escala industrial requerirá de un seguimiento continuo del sistema especialmente durante periodos de inestabilidad, como, por ejemplo, discontinuidades en la alimentación o cambios importantes en las características del agua de aporte; un control continuo de la producción de espumas como consecuencia de la acumulación de PVA en el lodo y otros compuestos procedentes del efluente de PVC, para evitar la disminución de los SSLM en el tanque biológico; y un control del pH de tratamiento para asegurar una correcta nitrificación en el sistema. Así mismo, la realización de limpiezas CIP con cierta periodicidad evitará rápidos incrementos de la PTM, aumentando así el tiempo de producción y reduciendo el número de limpiezas químicas, lo que implicará una mayor vida útil de la membrana con el consiguiente ahorro de costes que esto supone.

3.2.4 Estudio filogenético de los lodos empleados en el estudio

En la Tabla 3 se muestra un resumen de los resultados del estudio filogenético realizado a los distintos lodos bacterianos empleados en el tratamiento: lodo adaptado, lodo procedente de la fábrica de papel y lodo del BRM tras 8 meses de tratamiento. Los tres tipos de lodo mostraban una elevada actividad biológica al presentar más de un 90% de eubacterias. Por otro lado, al comparar las características del lodo procedente de la fábrica de papel y del lodo adaptado pudo observarse que en este último existía un mayor porcentaje de Cytophaga-Flaviobacterium (un tipo de bacteria Gram negativa) y de bacterias Gram positivas de bajo contenido en GC (guanina y citosina). Un tipo de bacterias perteneciente a este último grupo, las actinobacterias, mostraron altas eficiencias de degradación de PVA durante el estudio llevado a cabo por Yang y col. (2011); por otro lado, otro tipo de bacteria Gram positiva, la Bacillus megaterium, también demostró una gran capacidad de metabolización de este compuesto en estudios anteriores (Mori y col., 1996), lo que podría explicar la capacidad del lodo adaptado para degradar el PVA de forma relativamente fácil. Por su parte, la bacteria Cytophaga-Flaviobacterium no ha sido referenciada previamente en estudios de degradación de PVA, aunque su alta presencia en el lodo adaptado podría indicar su capacidad para degradar este tipo de polímero, lo cual tendría que corroborarse con un estudio más específico.

Existe también otro tipo de bacterias con la capacidad de degradar el PVA, como las γ -proteobacterias y las α -proteobacterias (ambas de tipo Gram negativa) de acuerdo a los resultados obtenidos por Tokiwa y col. (2001). Mientras que las γ -proteobacterias degradan este compuesto mediante el empleo de la enzima PVA oxidasa a través de intermedios de

oligómeros de PVA, las α -proteobacteria degradan directamente este polímero mediante el empleo de la enzima deshidrogenasa. Como se puede ver en la Tabla 3, existe un alto porcentaje de estos dos tipos de bacterias en el lodo procedente de la papelera, lo cual era de esperar teniendo en cuenta que el PVA está presente en el papel recuperado debido a la presencia de adhesivos, films, estucado, etc. Chiellini y col. (1999) demostraron la mayor capacidad de degradación de films de PVA que presentaba una muestra de lodo procedente de una fábrica de papel en comparación con otras muestras de lodo. Todas estas conclusiones explican que los ensayos con el BRM semi-piloto dieran tan buenos resultados en cuanto a eliminación de PVA desde el principio del tratamiento empleando una concentración tan pequeña de lodo adaptado durante la puesta en marcha.

Tabla 3. Estudio filogenético de los lodos bacterianos empleados en el estudio a escala laboratorio y semi-piloto.

Grupo filogenético	Lodo papelera (%)	Lodo adaptado (%)	Lodo BRM semi-piloto (%)
Archaea	2,5	4,8	6,1
EUB338	91,0	95,0	91,0
α -proteobacteria	37,9	32,1	17,2
β -proteobacteria	22,7	5,5	10,0
δ -proteobacteria SRB	3,8	10,1	8,4
γ -proteobacteria	14,5	6,2	12,2
ε -proteobacteria	1,3	4,5	7,2
Cytophaga- Flaviobacterium	8,9	22,7	23,3
Alto G+C Alto Bacteria Gram positiva	1,2	13,5	3,8
Bajo G+C Bacteria Gram positive	0,7	0,4	9,0
Otros	6,5	0,2	2,9

También se ha podido ver la baja eficiencia de degradación obtenida durante los ensayos con el BRM de laboratorio antes de añadir el lodo adaptado, lo cual es debido probablemente a la mayor tendencia de las bacterias a degradar compuestos más biodegradables que el PVA, como son la glucosa y la peptona, mientras que durante el tratamiento del BRM semi-piloto el influente a tratar podía contener compuestos incluso menos biodegradables que el PVA, fomentando con ello la mayor asimilación de este polímero por parte del lodo. Así mismo, también debe tenerse en cuenta que el PVA empleado para la preparación del efluente sintético no presenta las mismas características que aquel que está presente en el efluente de PVC, debido al propio proceso de obtención de este polímero, lo que hace que exista una mayor tendencia de encontrar cadenas de PVA con mayor grado de hidrólisis en el efluente industrial y, por tanto, más fácilmente asimilables por el lodo bacteriano, lo que podría

explicar los resultados obtenidos en este estudio. Aún con esto, fue necesario cierto tiempo de adaptación en periodos de inestabilidades y tras subidas significativas de la carga orgánica para alcanzar altas eliminaciones de PVA, lo que pone de relieve la dificultad intrínseca de este polímero ante su degradación biológica.

4 APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON CATALIZADOS CON MICROESFERAS DE HIERRO CERO

En paralelo a los ensayos de BRM, se llevó a cabo la evaluación de procesos foto-Fenton asistidos con luz UV y solar y catalizados con microesferas de hierro cero para estudiar la eficacia de su aplicación en el tratamiento del efluente de la fábrica de PVC y determinar la posibilidad de disminuir o incluso evitar completamente la generación de lodos de hierro.

4.1 Materiales y métodos

4.1.1 *Procesos foto-Fenton asistidos con luz ultravioleta*

Para llevar a cabo la experimentación se empleó un reactor de cuarzo de 2 L de capacidad provisto de agitación mecánica y refrigerado por una camisa externa en cuyo interior se introducía una lámpara de mercurio de alta presión de 450W de presión nominal de ACE-glass (Modelo 7825-30, Vineland, USA), de manera que quedara en el centro del recipiente y situada de forma vertical para garantizar una distribución homogénea de la radiación por la solución a tratar. En la Figura 11 se muestra una fotografía del equipo.



Figura 11. Reactor empleado durante los experimentos foto-Fenton con luz UV.

El reactor fue introducido en una cabina de seguridad para evitar la emisión de luz ultravioleta al exterior. La potencia total irradiada por la lámpara fue de 159,4W, correspondiendo un 47,5% a la zona visible y un 52,5% a la zona UV. Las principales bandas de emisión (>3%), por otro lado, se correspondieron con las siguientes longitudes de onda: 578,0 nm (12,5%); 546,1 nm (15,4%); 435,8 nm (12,7%); 404,5 nm (6,9%); 366,0 nm (16,1%); 313,0 nm (8,3%); 302,5 nm (4,5%); 253,7 nm (3,6%). El flujo total de electrones en el interior del reactor se calculó mediante el método de Liang (2011), dando como resultado un valor de $1,1 \cdot 10^{20}$ fotones/s. El cálculo de la intensidad de la radiación se llevó a cabo mediante un radiómetro (UV-Elektronik, UV-VIS Radiometer RM-21, Ettlingen, Alemania), dando como resultado un valor de 186mW/cm² en el rango de longitudes de onda de 315 a 400 nm, en el punto medio de la lámpara y a 1,5 cm de la lámpara, distancia interpretada como aquella existente entre la muestra y la fuente de radiación.

Para realizar los experimentos se empleó un volumen total de 2 L del agua problema y se compararon los resultados empleando diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno y hierro monovalente. Partiendo del cálculo teórico realizado por Kim et al. (1997) de que la relación estequiométrica H₂O₂/DQO es igual a 2,125, se probó esta relación, así como valores de 2,625 y 1,625 con objeto de optimizar el tratamiento. Por otro lado, se empleó un ratio H₂O₂/Fe⁰ = 60 partiendo de los resultados obtenidos durante la optimización de procesos de oxidación de fenol mediante el empleo de microesferas de hierro (Blanco y col., 2016). Una vez se añadían las microesferas y el peróxido de hidrógeno al agua problema, se encendía la lámpara y comenzaba el experimento (tiempo cero). Posteriormente, y a diferentes intervalos de tiempo, se tomaban muestras para caracterizar la eficacia del tratamiento. La mitad de la muestra era filtrada por 0,45 micras para medir el contenido de PVA, H₂O₂, Fe²⁺ y hierro soluble total, y la otra mitad era neutralizada previamente con NaOH 2N hasta pH ≈ 9 para parar la reacción y filtrarla después por 0,45 micras para medir DQO, COT y DBO₅. La concentración de H₂O₂ se midió de acuerdo al método del titanio-sulfato descrito por Pobiner (1961); teniendo en cuenta que este compuesto interfiere en la medida de DQO, el valor final de esta variable se corrigió considerando la relación polinomial entre la DQO y el H₂O₂ presente en una muestra y descrita por Hermosilla y col. (2009) (ecuación 8):

$$DQO_{H_2O_2} = -0,000020 \cdot [H_2O_2]^2 + 0,393239 \cdot [H_2O_2] \quad R^2 = 99,92\%; p = 0,0001 \quad (8)$$

Se midió así mismo el potencial redox, el pH y la conductividad de las muestras tomadas para controlar su evolución con el tiempo.

4.1.2 Procesos foto-Fenton asistidos con luz solar

En este caso los experimentos se realizaron con un simulador solar de Newport (Irvine, USA) provisto de una lámpara de Xe de 1000 W/m². El reactor tenía un volumen de 100 mL (Figura 12). El equipo disponía de un filtro situado en el interior de la lámpara para desarrollar un espectro solar en condiciones ideales (ASTM E490-73a). La potencia total irradiada en el visible y UV fue de 106,5W (51,7% y 48,3%, respectivamente), estando localizadas las principales bandas de emisión (>3%) a las siguientes longitudes de onda: 578,0 nm (17,4%); 546,1 nm (16,0%); 435,8 nm (10,9%); 404,5 nm (7,5%); 366,0 nm (6,3%); 334,1

nm (4,4%); 313,0 nm (3,9%); 302,5 nm (3,7%); 296,7 nm (3,6%); 289,4 nm (3,2%); 280,4 nm (3,0%); 253,7 nm (3,6%). El cálculo del flujo total de fotones en el interior del reactor dio como resultado un valor de $6,8 \cdot 10^{19}$ fotones/s, mientras que la intensidad de radiación dio un valor de $98,9 \text{ mW/cm}^2$ dentro del rango de longitudes de onda de 315 a 400 nm en la parte media de la superficie de la lámpara y a 12 cm de la fuente de luz, distancia entre la muestra y la fuente de radiación.

Al igual que en los experimentos anteriores, se consideró como tiempo inicial el momento en el que la lámpara se estabilizaba y se añadía el peróxido de hidrógeno y las microesferas de hierro. En este caso se empleó únicamente el ratio estequiométrico $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{COD} = 2,125$, lo que corresponde a una concentración de H_2O_2 de 696 mg/L para el agua estudiada. Por otro lado, se evaluaron dos ratios $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ (60 y 15), correspondientes a unas concentraciones de hierro monovalente de 19 y 76 mg/L, respectivamente. El resto de la experimentación se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del empleo de la lámpara UV.



Figura 12. Fotografía del simulador solar empleado durante los experimentos foto-Fenton con luz solar.

4.1.3 Análisis estadístico

Con objeto de realizar un análisis estadístico de los resultados y determinar si las diferencias entre unos experimentos y otros eran significativas y para llevar a cabo la comparativa de resultados, se realizaron análisis de la varianza (ANOVA) (SigmaPlot 11, SPSS Inc.) y test de Tukey ($P < 0,05$).

4.2 Resultados

4.2.1 Eliminación de materia orgánica por aplicación del proceso foto-Fenton con asistencia de luz UV

Como se muestra en la Figura 13, se obtuvieron porcentajes de eliminación de DQO dentro del intervalo 85-95% empleando los diferentes ratios H_2O_2/DQO seleccionados para la experimentación, con una tendencia ascendente de la DQO eliminada a mayor proporción de peróxido empleado, como era de esperar, lo que es debido a la mayor proporción de radicales OH^\bullet presentes en el medio de reacción. Comparando la proporción de reactivos, pudo comprobarse que durante los primeros 30 minutos de reacción no se encontraron diferencias significativas empleando distintas cantidades de peróxido, mientras que a partir de los 50 minutos el porcentaje de eliminación de DQO era un 8% mayor empleando el ratio $H_2O_2 \times COD = 2,125$ en lugar de 1,625. En este último caso, el incremento del ratio a un valor de 2,625 sólo incrementó la eliminación en un 1%, lo que no supone una mejora apreciable.

Con respecto a la eliminación de COT, se obtuvieron diferencias significativas entre los ratios 2,625 y 1,625, alcanzándose eliminaciones del 84,4% y 72,8% a los 20 minutos, respectivamente. Sin embargo, los ratios 2,625 y 2,125 no dieron lugar a diferencias significativas, suponiendo el primero, por tanto, un mayor consumo de reactivo para tan pequeño aumento de la eliminación de COT. De esta manera, el ratio 2,125 fue seleccionado como el óptimo para el tratamiento estudiado.

A partir de los datos obtenidos, puede aproximarse que los valores de DQO y COT siguen una reacción de pseudo-primer orden (ecuaciones 9-12):

$$\frac{dDQO}{dt} = -k_{DQO} \cdot DQO^1 \quad (9)$$

$$\frac{dCOT}{dt} = -k_{COT} \cdot COT^1 \quad (10)$$

$$\ln \frac{DQO}{DQO_0} = -k_{DQO} \cdot t \quad (11)$$

$$\ln \frac{COT}{COT_0} = -k_{COT} \cdot t \quad (12)$$

en donde k_{DQO} y k_{COT} representan las constantes cinéticas de eliminación de DQO y COT, respectivamente, y $[DQO]_0$ y $[COT]_0$ son las concentraciones iniciales de DQO y COT en mg/L, respectivamente, siendo t el tiempo en minutos. Representando los valores de $\ln(DQO/DQO_0)$ y $\ln(COT/COT_0)$ con respecto al tiempo, pueden obtenerse los valores de k_{DQO} y k_{COT} , expresadas en min^{-1} , de las pendientes de las curvas obtenidas. Como era de esperar, se obtuvieron unos valores mayores para el caso de la eliminación de DQO, siendo a su vez más altos cuanto mayor era el ratio $H_2O_2 \times DQO$ empleado. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

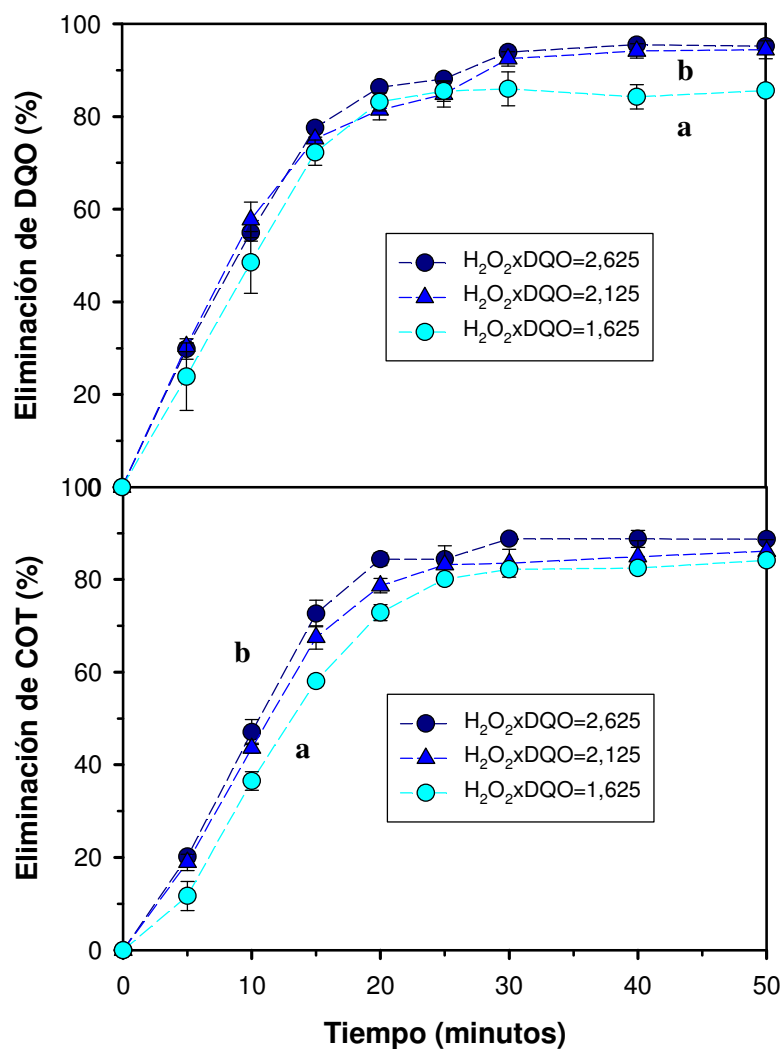


Figura 13. Eliminación de DQO y COT durante los experimentos foto-Fenton con luz UV empleando diferentes ratios $H_2O_2 \times DQO$. Las letras (a,b) identifican diferencias significativas entre grupos (Test Tukey, $P < 0.05$).

Tabla 4. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de eliminación de DQO y COT durante los procesos foto-Fenton con luz UV.

$H_2O_2 \times DQO$	Eliminación de DQO		Eliminación de COT	
	$k \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
2,625	9,4	0,99	7,9	0,96
2,125	8,3	0,99	6,8	0,96
1,625	7,4	0,95	6,4	0,98

Durante todos los experimentos pudo observarse una ausencia total de ión ferroso y hierro total en el medio, lo que implica que las microesferas de hierro no se solubilizaron y mantuvieron su estructura. Como se aprecia en la Figura 14, se produjo una disminución pronunciada del valor del pH durante los primeros 5 minutos de tratamiento, disminuyendo

después de forma más paulatina hasta un valor de 5,8 pasados 20 minutos de tratamiento, paralelamente a una disminución del contenido en peróxido, cuyo valor a los 25 minutos se encontraba por debajo de los 15 mg/L. Esta disminución del pH puede ser debida a la formación de ciertos ácidos orgánicos, tales como el ácido acético o el ácido oxálico, como se ha podido comprobar en previos estudios durante el tratamiento de fenol con microesferas de hierro cero (Blanco y col., 2016).

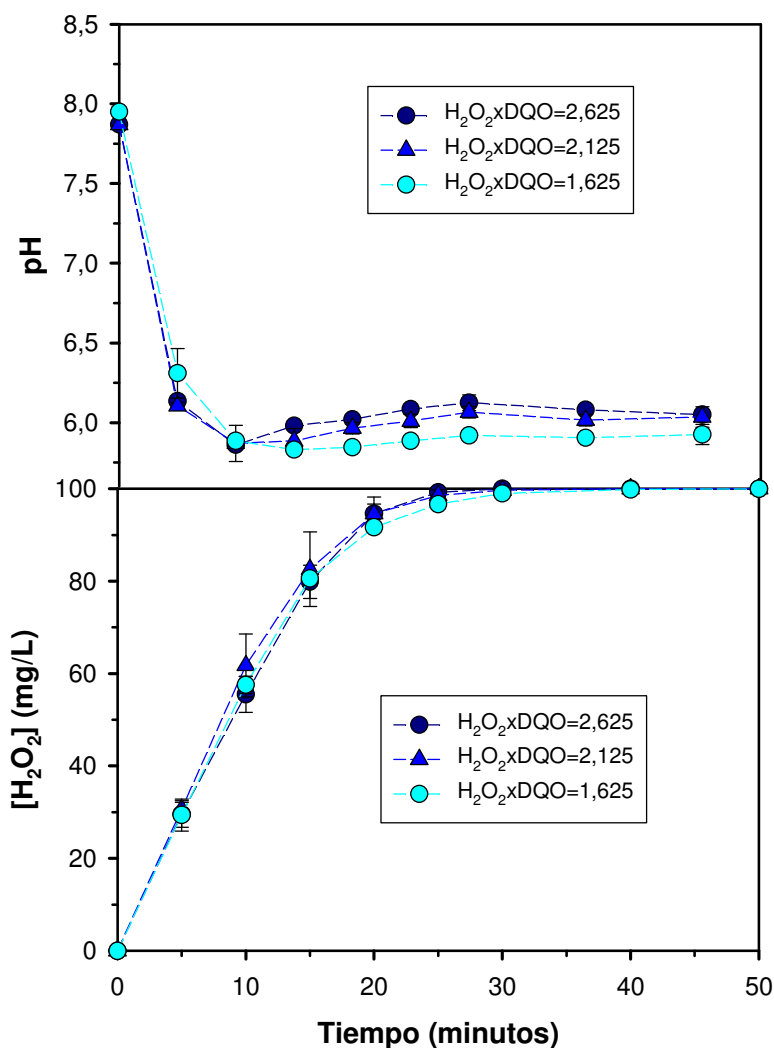


Figura 14. Evolución del pH y eliminación de H_2O_2 durante los experimentos foto-Fenton con luz UV y distintos ratios H_2O_2 :DQO.

De acuerdo a la investigación de Bossmann y col. (2001), se encontró una cierta cantidad de ácido oxálico en el medio durante la fotocatalisis heterogénea de PVA empleando como catalizador una zeolita dopada con Fe^{3+} y H_2O_2 , mientras que tratando la misma solución con ión ferroso y peróxido, ni el ácido oxálico, ni otros ácidos como el ácido fórmico o el formaldehído, se detectaron en el medio de reacción, lo que podría implicar la directa formación de CO_2 en este último caso. Otros estudios, como el realizado por Won y col. (2001), encontraron ciertas cantidades de ácido fórmico cuando se trataban soluciones de

PVA mediante oxidación por aire húmedo. Por otro lado, y teniendo en cuenta que el valor de pH tiende a estabilizarse o incluso incrementarse ligeramente, puede deducirse que parte de estos ácidos pueden haberse también oxidado por completo. De esta manera, se consigue un cierto efecto tampón en el medio que puede evitar la degradación del catalizador, gracias también a la variada composición del agua industrial. Esto supone una importante ventaja, ya que se evita la generación de lodos de hierro y la necesidad de ajustar el pH del agua tras el tratamiento, lo que implica en términos generales unos menores costes de tratamiento del efluente, al contrario que ocurre cuando se aplican procesos Fenton convencionales (Sun et al., 2013).

Con respecto a la eliminación de PVA, en la Figura 15 se observa cómo se obtuvo una eliminación completa del polímero durante los primeros cinco minutos de tratamiento y empleando los tres ratios $H_2O_2 \times DQO$ estudiados sin diferencias significativas entre ellos. De esta manera podrían emplearse pequeñas cantidades de reactivo para eliminar todo el polímero presente en el medio, obteniéndose un efluente mucho más biodegradable y fácilmente tratable por otros métodos de menor coste, como por ejemplo un tratamiento biológico, y evitando con ello tener que trabajar en condiciones más extremas de pH o con posibilidad de generación de lodos como en los tratamientos Fenton convencionales (Kang y col., 2000; Yu-tang y col., 2011).

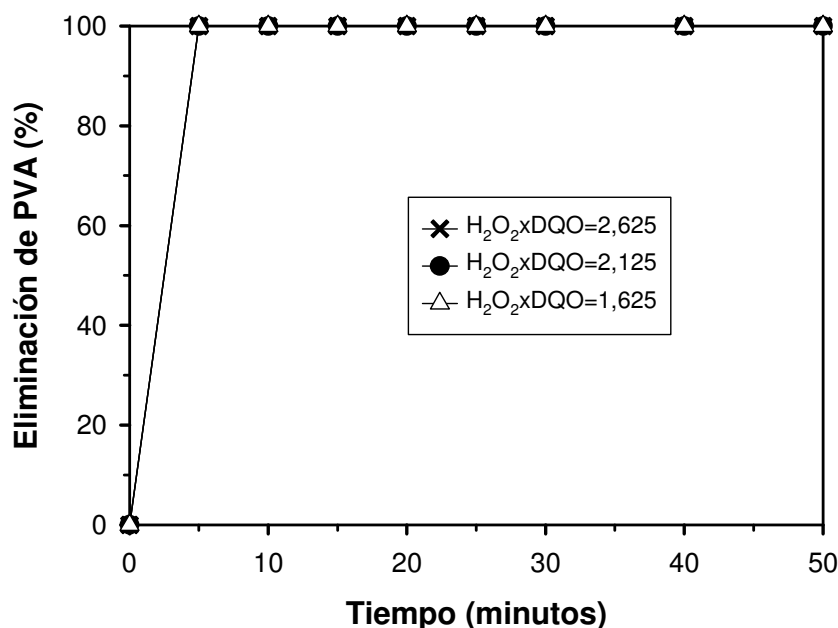


Figura 15. Eliminación de PVA durante los experimentos foto-Fenton con luz UV y distintos ratios $H_2O_2 \times DQO$.

4.2.2 Eliminación de materia orgánica por aplicación del proceso foto-Fenton con asistencia de luz solar

Como puede apreciarse en las Figura 16, se obtuvo una eliminación de PVA cercana al 100% transcurridos 150 minutos del tratamiento, no encontrándose diferencias significativas entre los distintos ratios H_2O_2/Fe^0 empleados.

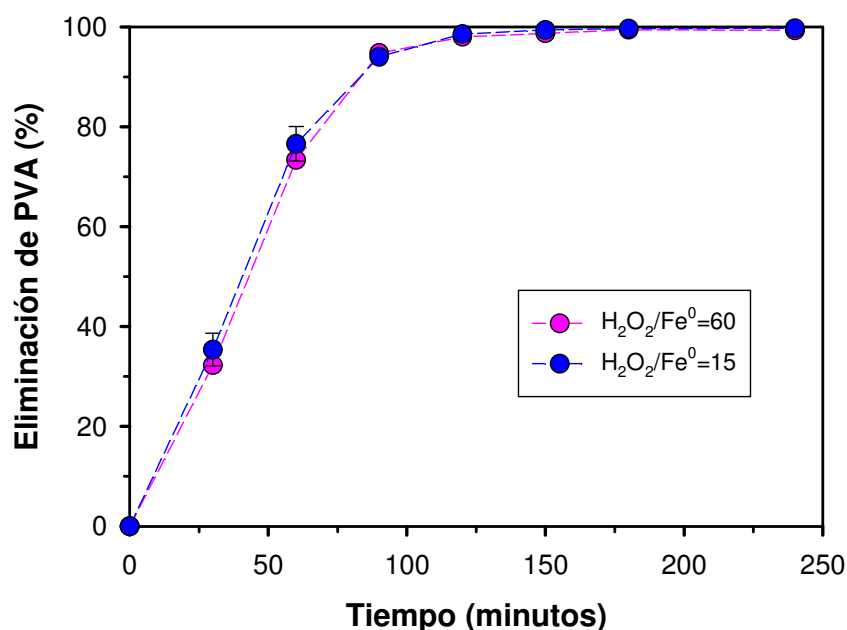


Figura 16. Eliminación de PVA durante el proceso foto-Fenton con luz solar a diferentes ratios H_2O_2/Fe^0 .

En términos de DQO, sólo se encontraron diferencias significativas entre los ratios $H_2O_2/Fe^0=15$ y $H_2O_2/Fe^0=60$ a partir de los 180 minutos de tratamiento, obteniéndose un incremento del 11% al emplear la mayor concentración de hierro (Figura 17). En el caso del COT, esta eliminación sólo se incrementó en un 4%. Teniendo en cuenta estos resultados y considerando el coste del catalizador, podría concluirse que el ratio óptimo a emplear sería la relación $H_2O_2/Fe^0=60$ ya que, por otro lado, las tendencias de las curvas demuestran que a mayores tiempos no se obtendrían mejores eliminaciones en el tratamiento (Figura 17). Una de las posibles razones por las que puede ocurrir esto es que la degradación de PVA da lugar a compuestos orgánicos de cadena corta que presentan una mayor dificultad para ser degradados mediante procesos con luz solar, además de que también es posible encontrar en el medio compuestos aún más recalcitrantes que el PVA procedentes de la compleja composición del efluente de PVC. Como consecuencia, los porcentajes de eliminación de DQO y COT fueron menores que los correspondientes al PVA, aunque sí se encontró una disminución significativa del ratio DQO/COT, desde un valor inicial de 3,15 hasta un valor final de 2,76 y 2,48 empleando los ratios $H_2O_2/Fe^0=60$ y 15, respectivamente, lo que supone la eliminación de una gran porcentaje de ácidos alifáticos presentes en el medio (Sun et al., 2013).

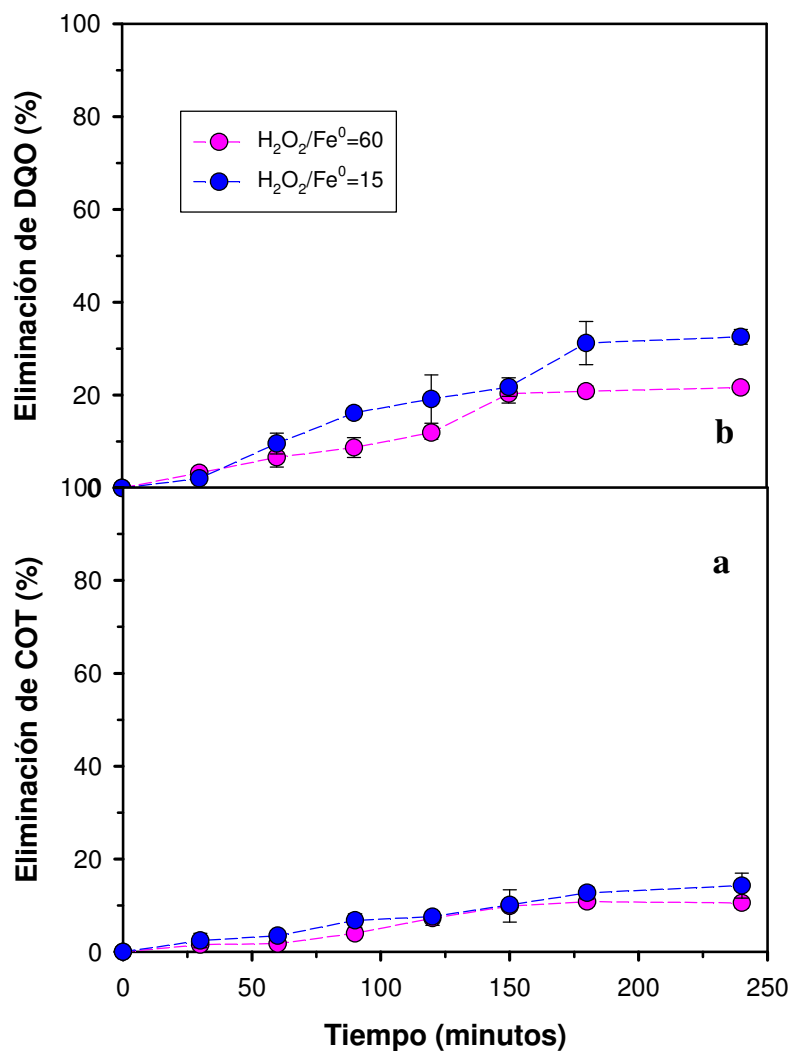


Figura 17. Eliminación de DQO y COT durante los procesos foto-Fenton con luz solar empleando diferentes ratios H_2O_2/Fe^0 . Las letras (a,b) identifican grupos estadísticamente distintos (Test Tukey, $P < 0.05$).

Al contrario que durante los experimentos con luz UV, en este caso la variación de pH no fue tan acusada, debido a la menor proporción de ácidos formados en el medio. Por otro lado, se obtuvo una eliminación máxima de peróxido de hidrógeno del 24% tras 4 horas de experimentación (Figura 18), por lo que se repitieron los ensayos con la cantidad de H_2O_2 consumida durante la experimentación anterior, y una concentración de microesferas de hierro igual a 19 mg/L. Aunque las eliminaciones de DQO y COT no sufrieron una variación claramente significativa, el porcentaje de eliminación de PVA sí se vio reducido, ya que transcurridos 150 minutos de reacción se midieron aún 13 mg/L del polímero en el agua.

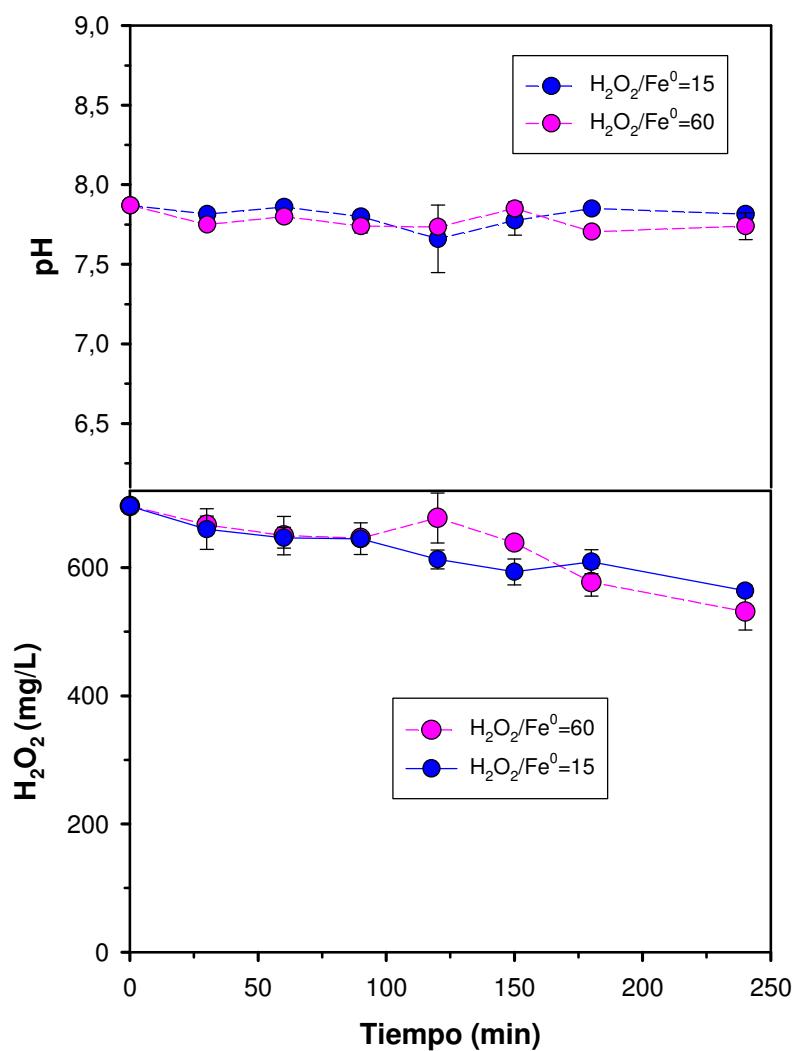


Figura 18. Evolución del pH y eliminación de H₂O₂ durante los experimentos foto-Fenton con luz solar y distintos ratios H₂O₂/Fe.

En la Figura 19 se muestra la normalización de la concentración de PVA ([PVA]/[PVA₀]) en función del tiempo t durante los experimentos foto-Fenton con luz solar, obteniéndose una correlación de los datos como la que muestra la ecuación 13:

$$[PVA] = y_0 + a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3 \quad (13)$$

cuyos coeficientes y correlación se recogen en la Tabla 5.

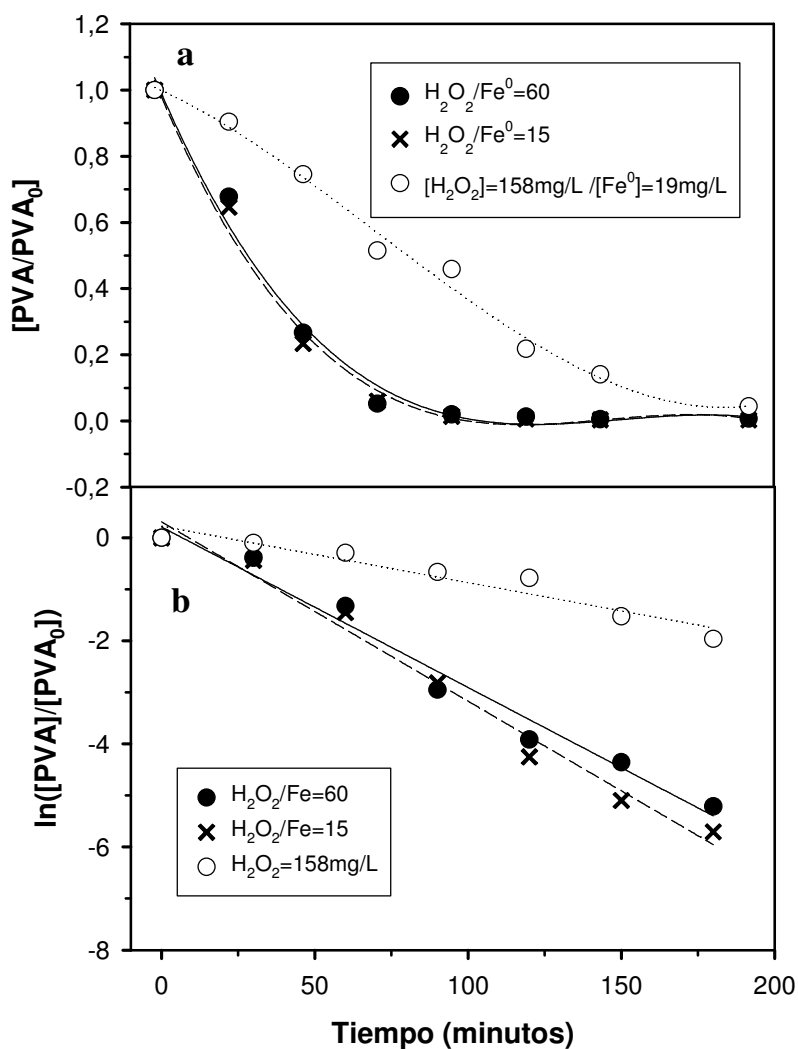


Figura 19. Modelo polinomial normalizado de la concentración de PVA con el tiempo (a) y cálculo de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden de la eliminación de PVA con el tiempo (b) durante procesos foto-Fenton asistidos con luz solar y empleando distintas cantidades de hierro.

Tabla 5. Coeficientes polinomiales del modelo normalizado de eliminación de PVA mediante foto-Fenton con luz solar y microesferas de hierro cero.

Coeficiente	$H_2O_2/Fe^0=60$	$H_2O_2/Fe^0=15$	$H_2O_2=158\text{mg/L}$ $[Fe^0]=19\text{mg/L}$
y_0 (mg/L)	1,038	1,030	1.0079
a (mg/L·s ³)	-0,0178	-0,0182	$-3,3 \cdot 10^{-7}$
b (mg/L·s ³)	$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$-2,6 \cdot 10^{-5}$
c (mg/L·s ³)	$-1,7 \cdot 10^{-7}$	$-1,9 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$
R^2	0,99	0,99	0,99

Así mismo, se llevó a cabo el cálculo de las constantes cinéticas de la eliminación de PVA teniendo en cuenta una ecuación cinética de pseudo-primer orden (ecuación 14):

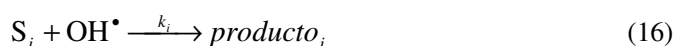
$$\ln \frac{[PVA]}{[PVA]_0} = -k_{PVA} \cdot t \quad (14)$$

donde $[PVA]_0$ es la concentración inicial de PVA en mg/L. Representando los valores de $\ln([PVA]/[PVA]_0)$ con respecto al tiempo (Figura 19) pueden obtenerse las constantes cinéticas de los valores de las pendientes expresadas en min^{-1} , cuyos resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los modelos de eliminación de DQO, COT y PVA durante procesos foto-Fenton con luz solar.

Dosis de reactivo	Eliminación de DQO		Eliminación de COT		Eliminación de PVA	
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
$H_2O_2/Fe^0=60$	1,4	0,95	6,7	0,96	3,1	0,98
$H_2O_2/Fe^0=15$	2,0	0,97	7,3	0,99	3,5	0,98
$[H_2O_2]=158 \text{ mg/L}$ $[Fe^0]=19 \text{ mg/L}$	0,8	0,97	3,3	0,89	1,1	0,93

Como se puede observar, se obtuvo un buen ajuste de los resultados experimentales teniendo en cuenta los valores de correlación R^2 , lo que concuerda con el modelo propuesto por Huang y col (2013) para la oxidación foto-electroquímica de una solución sintética de PVA (ecuaciones 15 y 16):



en donde S_i representa ciertos intermediarios, exceso de H_2O_2 y radicales OH^\bullet y HO_2^\bullet . Teniendo en cuenta que la concentración de PVA es mucho menor que la de peróxido de hidrógeno en el medio, puede aproximarse a una ecuación de pseudo-primer orden (ecuación 17):

$$-\frac{d[PVA]}{dt} = k_{ap} \cdot [PVA] \quad (17)$$

en donde k_{ap} es la constante de reacción calculada previamente como k_{PVA} . Zhang y Yu (2004) también obtuvieron que la concentración de PVA podía ajustarse a una reacción de pseudo-primer orden a concentraciones iniciales del polímero bajas (del orden de 40 mg/L) durante el tratamiento de una solución sintética de PVA mediante radiación con rayos γ .

De la misma manera que durante el tratamiento foto-Fenton con luz UV, las concentraciones de DQO y COT pudieron ajustarse a modelos de pseudo-primer orden (Figura 20) para obtener las constantes cinéticas (Tabla 6).

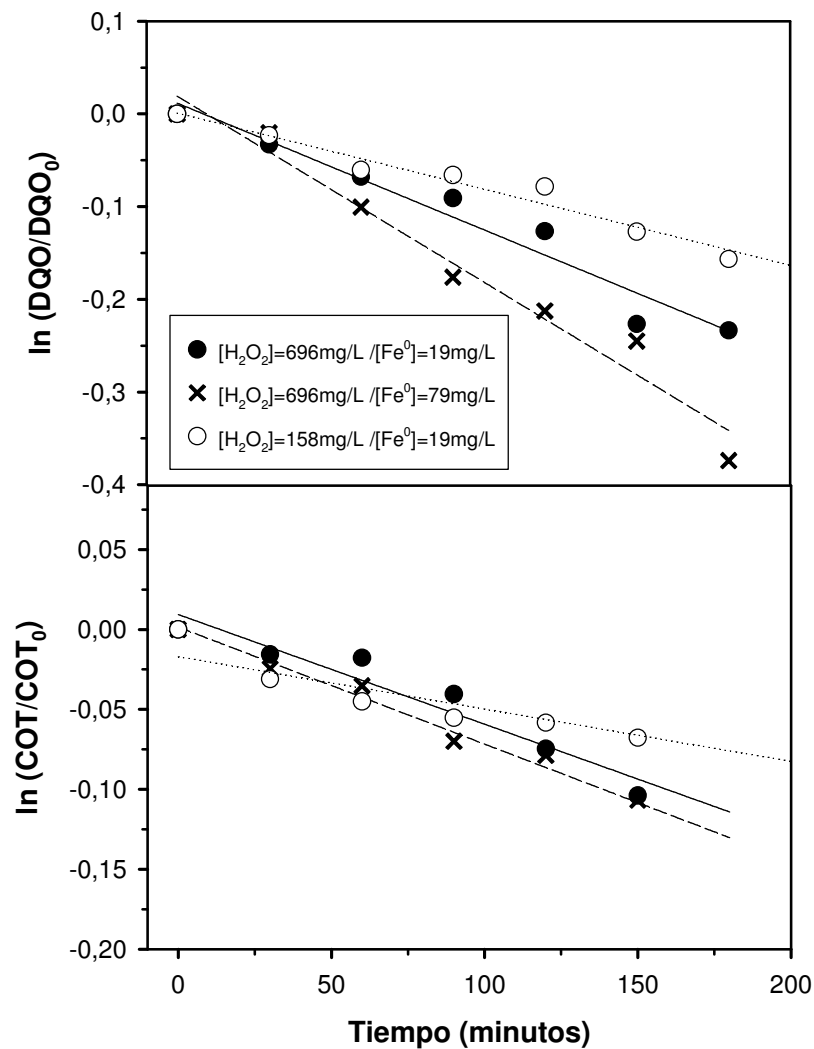


Figura 20. Cálculo de los modelos de pseudo-primero orden de la evolución de los valores de DQO y COT con el tiempo durante procesos foto-Fenton asistidos con luz solar y empleando distintas cantidades de hierro cero.

Como era de esperar, un incremento de la dosis de reactivo dio lugar a unas constantes cinéticas mayores, siendo por otro lado también mayores en el caso del PVA en comparación con las eliminaciones de DQO y COT, al igual que ocurrió durante los experimentos con luz UV. Así mismo, no se observó solubilización de las microesferas en ninguno de los ensayos realizados, lo que supone la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador con el consiguiente ahorro de los costes totales del tratamiento que esto implica. De esta manera puede concluirse que es posible aplicar un tratamiento que emplea reactivos inocuos para el medio ambiente y una fuente de energía abundante y barata para eliminar completamente la presencia de PVA en el efluente sin necesidad de trabajar a altas presiones o temperaturas y evitando la generación de lodos de hierro que limiten su posible aplicación a escala industrial.

4.2.3 Evaluación de la biodegradabilidad del efluente de PVC tras un pre-tratamiento con procesos foto-Fenton asistidos con luz solar

A pesar de que la asistencia con luz solar permitió eliminar completamente el PVA presente en el agua a tratar, no se obtuvieron elevados porcentajes de eliminación de DQO y COT, lo que en una aplicación industrial haría necesario emplear un tratamiento posterior que permitiera mejorar la calidad del agua. Teniendo en cuenta que la degradación de PVA da lugar a compuestos orgánicos de cadena más corta e, inicialmente, más biodegradables, los tratamientos biológicos se presentarían como una buena alternativa a este respecto. Para corroborar este hecho se estudió la mejora de la biodegradabilidad del agua problema tras su pre-tratamiento por oxidación con luz solar, midiéndose la DBO_5 y el ratio DBO_5/DQO de muestras tomadas a distintos tiempos de reacción (Figura 21).

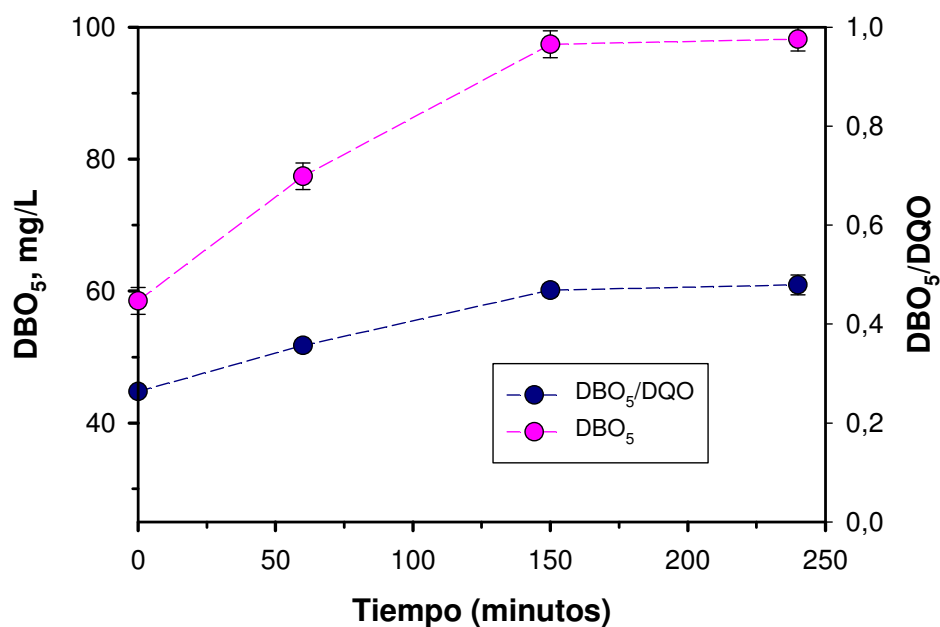


Figura 21. DBO_5 y ratio DBO_5/DQO en función del tiempo durante el proceso foto-Fenton asistido con luz solar (ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0=60$).

Como se observa en la Figura 21, el ratio DBO_5/DQO pudo incrementarse de un valor inicial de 0,264 a un valor final de 0,357 y 0,468 transcurridos 60 y 150 minutos de reacción, respectivamente. Pasados 240 minutos desde el inicio del tratamiento, no se obtuvo una mejora significativa de este ratio, posiblemente porque todo el PVA había sido degradado por completo. Esto implica que pueden encontrarse compuestos más biodegradables en el efluente final provenientes de la descomposición del PVA. Previamente, Oh y col. (2009) identificaron el ácido vinilacético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), el cual es un ácido carboxílico insaturado mucho más biodegradable que el PVA, como producto resultante de la oxidación de PVA mediante persulfato activado con Fe^0 . Teniendo en cuenta esto, puede ser técnicamente viable la combinación de tratamientos de oxidación asistidos con luz solar para eliminar el PVA presente con tratamientos biológicos que permitan reducir el contenido en DQO y COT

previamente a un proceso de desmineralización para la posible reutilización del efluente en el proceso de polimerización de PVC.

5 CONCLUSIONES DE LA EXPERIMENTACIÓN EN LABORATORIO Y SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PRE-TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE PVC

Tanto la tecnología BRM como los tratamientos de oxidación mediante procesos foto-Fenton catalizados con microesferas de hierro cero fueron eficaces en el tratamiento del efluente de PVC, eliminando completamente el PVA presente y reduciendo significativamente la carga orgánica del mismo.

Los resultados muestran que la aplicación de un tratamiento biológico requiere de una cierta adaptación del lodo empleado y de un control importante de las condiciones de operación para asegurar una correcta degradación del PVA y de la carga orgánica restante, en algunos casos incluso más recalcitrante, con objeto de obtener un permeado de alta calidad y evitar la formación de espumas, lo que dificulta una operación estable a escala industrial. La aplicación de tratamientos de oxidación, por otro lado, evita estos inconvenientes, pero requiere, o bien de un alto consumo energético si se empleara radiación UV, o bien de un mayor tiempo y de una mayor superficie de tratamiento en el caso de que se empleara luz solar, lo que podría incluso suponer un mayor coste a la larga. Aunque el consumo energético de la tecnología BRM no es despreciable, al que contribuyen especialmente las operaciones de aireación y ultrafiltración, tiene como principal ventaja la obtención de un efluente de alta calidad con un contenido en sólidos muy bajo, lo que sería indispensable si se aplicara posteriormente un tratamiento de desmineralización por OI, por ejemplo, pues en el caso de aplicar tratamientos de oxidación sería necesario aplicar una etapa intermedia para reducir la concentración de sólidos, principalmente, ya que en caso contrario la vida útil de las membranas de OI se vería reducida de forma significativa.

Considerando, por otro lado, que existe muy poca información acerca de aplicaciones de procesos foto-Fenton heterogéneos a escala industrial, y, de entre ellos, el empleo de microesferas de hierro monovalente es una tecnología que todavía está en proceso de estudio, se decidió finalmente optar por la tecnología BRM como pre-tratamiento del efluente de PVC para continuar con el estudio de su reutilización en el proceso de polimerización de la resina.

6 APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE DESMINERALIZACIÓN A EFLUENTES DE PVC TRAS UN PRE-TRATAMIENTO CON TECNOLOGÍA BRM A ESCALA DE LABORATORIO

6.1 Ósmosis Inversa

6.1.1 *Materiales y métodos*

Para llevar a cabo los ensayos de desmineralización mediante OI se empleó un equipo Osmonics SEPA CFII dotado de una caja de presión de membrana plana y flujo cruzado (GE, Fairfield, CT, EEUU) conectado a un tanque de almacenamiento de 100 L de capacidad con recirculación de rechazo (Figura 22).



Figura 22. Imagen del equipo de ósmosis inversa de laboratorio empleado en los ensayos de desmineralización.

Se emplearon diferentes membranas planas para agua salobre con un área efectiva de 140 cm² (19,1 x 14,0 cm) y diferentes materiales y suministradores: dos membranas de poliamida (PMA), la PMA1 (GE, rechazo de sales > 99,5% NaCl) y la PMA2 (Koch, rechazo de sales > 99,6 % NaCl); y una membrana de acetato de celulosa (CA) de GE (rechazo de sales > 97,5% NaCl). La presión se mantuvo constante, fijándose en un valor de 35 bar, y la temperatura se controló mediante un serpentín situado dentro del tanque, fijándose en un valor de 25°C. Con objeto de estudiar la disminución del flujo de permeado debido al ensuciamiento, los ensayos se realizaron mediante recirculación del rechazo y el caudal de permeado se midió de forma continua empleando una microbalanza electrónica a través de la medida de la masa de permeado acumulada por unidad de tiempo.

Para los ensayos de OI de un paso se empleó un volumen total de permeado de 60 L, utilizando una nueva membrana en cada experimento. Por su parte, los ensayos de dos pasos se realizaron con 45 L, empleando una membrana nueva en cada experimento. Estas membranas se limpiaron con agua MilliQ antes de cada ensayo.

Debido al cambio de calidad del efluente del BRM durante el estudio, como consecuencia de las características cambiantes del efluente de la fábrica de PVC, se realizaron dos test teniendo en cuenta la conductividad inicial del permeado, cuyas principales características se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Características de la alimentación en los ensayos de OI a escala de laboratorio (N.D. = No Detectado).

Membrana	Test 1					Test 2				
	Cond. (μS/cm)	pH (-)	DQO (mg/L)	PVA (mg/L)	N _T (mg/L)	Cond. (μS/cm)	pH (-)	DQO (mg/L)	PVA (mg/L)	N _T (mg/L)
PMA1 Paso 1	1024±33	7,5±0,2	6±1	N.D.	16±5	1346±42	7,4±0,3	8,5±3	N.D.	15±4
PMA1 Paso 2	41±4	7,1±0,2	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	-	-
PMA2 Paso 1	1042±12	7,0±0,3	6±2	N.D.	19±4	1373±61	7,5±0,4	14,5±2	N.D.	16±5
PMA2 Paso 2	36±2	7,0±0,2	N.D.	N.D.	N.D.	46±3	7,2±0,2	N.D.	N.D.	N.D.
CA Paso 1	1025±25	6,5±0,3	10±1	N.D.	19±5	-	-	-	-	-

Previamente a los ensayos se realizó un análisis del agua de alimentación con objeto de comprobar la calidad exigida previa a la desmineralización, esto es, un contenido en PVA inferior a 1 mg/L, un contenido en nitrógeno amoniacal inferior a 2 mg/L y una DBO₅ próxima a cero.

6.1.2 Resultados y discusión

Aunque las tres membranas de OI consiguieron reducir la conductividad del efluente del BRM de forma significativa, ninguna de ellas dio lugar a un permeado con una conductividad inferior a los 10 μS/cm, trabajando a una recuperación del 85% en un solo paso (Figura 23). Así mismo, las membranas de PMA mostraron un rechazo de sales mayor que las membranas de CA con un ensuciamiento similar, por lo que los ensayos de dos pasos sólo se realizaron con membranas de PMA.

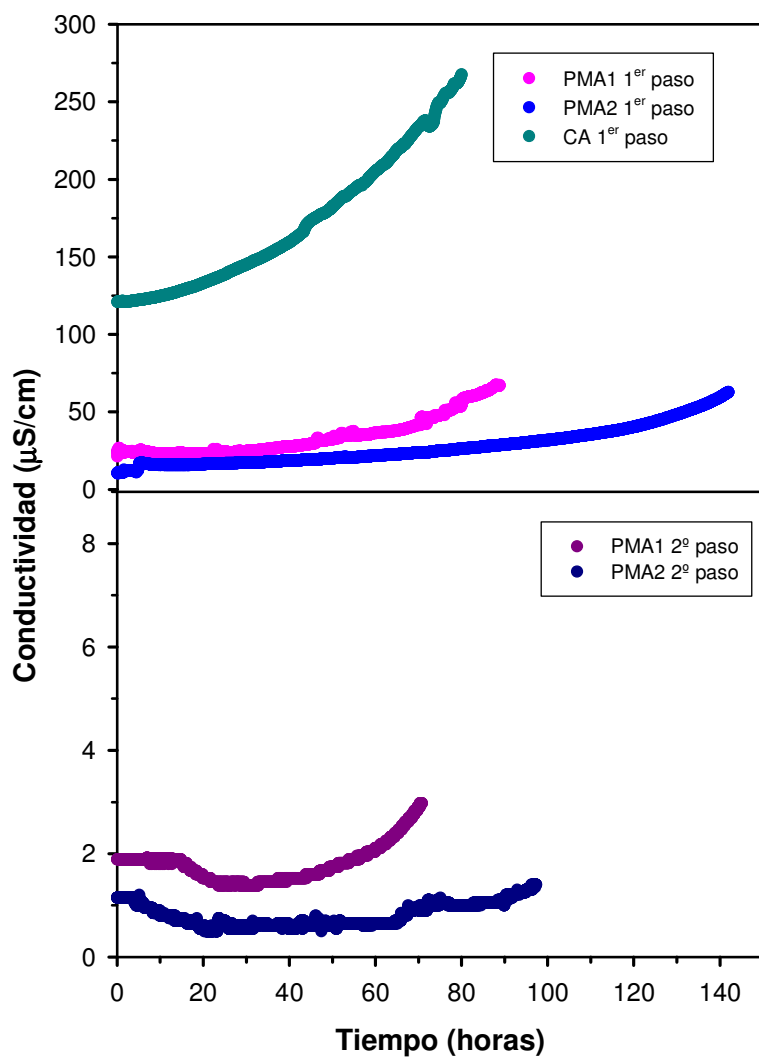


Figura 23. Evolución de la conductividad durante los ensayos de OI empleando los distintos tipos de membranas estudiadas.

Comparando las dos membranas de PMA, las PMA1 dieron lugar a un permeado con mayores conductividades iniciales (próximas a los 25 $\mu\text{S/cm}$), mientras que las membranas PMA2 consiguieron reducir la conductividad hasta los 11 $\mu\text{S/cm}$ (Figura 24).

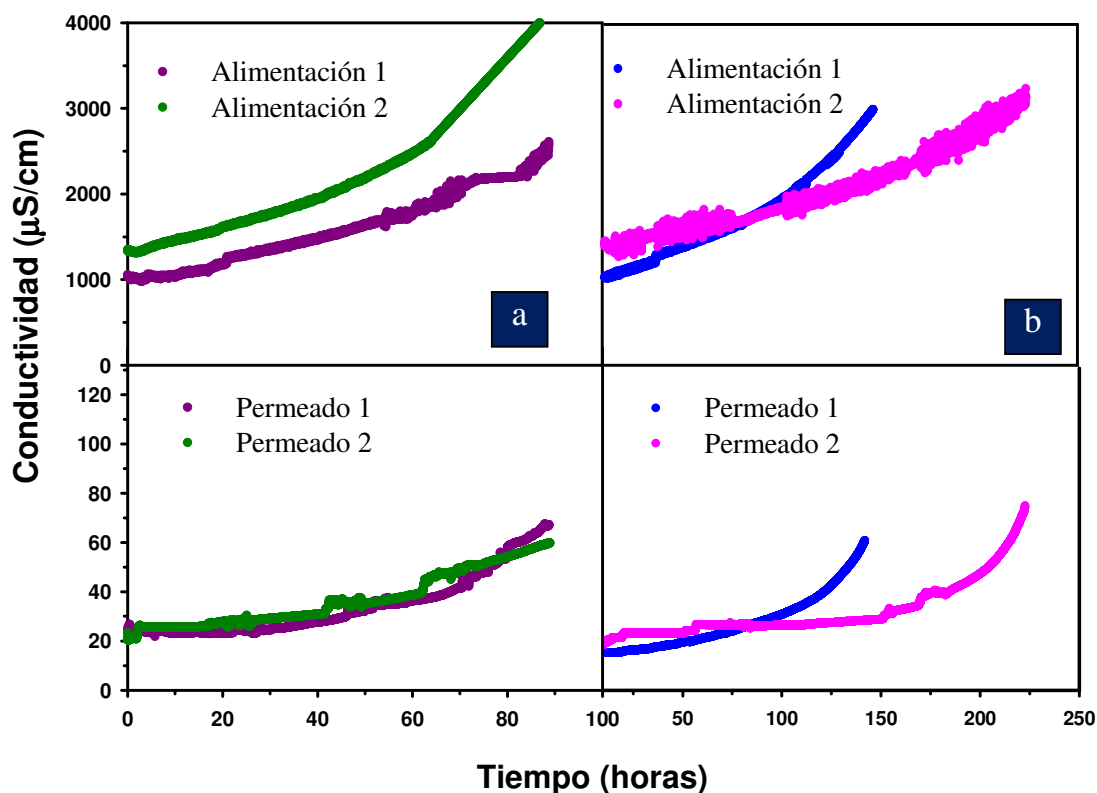


Figura 24. Evolución de la conductividad en el primer paso de los ensayos de OI usando las membranas PMA1 (a) y PMA2 (b).

Sin embargo, a pesar de esto no se encontraron diferencias significativas en los valores de conductividad medios tras un 85% de recuperación empleando ambas membranas (Tabla 8). Esto implica que el aumento de conductividad de la alimentación a la OI como consecuencia de la recirculación del rechazo tuvo una mayor influencia en las membranas PMA2 en comparación con las PMA1.

Tabla 8. Características del permeado durante los ensayos de OI de laboratorio (N.D. = No Detectado).

Membrana	Test 1					Test 2				
	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH (-)	DQO (mg/L)	PVA (mg/L)	N_T (mg/L)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH (-)	DQO (mg/L)	PVA (mg/L)	N_T (mg/L)
PMA1 Paso 1	41 \pm 4	7,1 \pm 0,2	N.D.	N.D.	N.D.	43 \pm 6	7,4 \pm 0,2	N.D.	N.D.	N.D.
PMA1 Paso 2	1,5 \pm 0,5	6,5 \pm 0,3	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	-	-
PMA2 Paso 1	36 \pm 2	7,0 \pm 0,2	N.D.	N.D.	N.D.	46 \pm 3	7,5 \pm 0,2	N.D.	N.D.	N.D.
PMA2 Paso 2	1 \pm 0,6	6,8 \pm 0,2	N.D.	N.D.	N.D.	1,1 \pm 0,5	7,2 \pm 0,2	N.D.	N.D.	N.D.
CA Paso 1	182 \pm 3	6,3 \pm 0,3	6 \pm 2	N.D.	15 \pm 5	-	-	-	-	-

Por otro lado, el incremento de conductividad detectado en el efluente de PVC tuvo un efecto comparable en ambas membranas durante los test 1 y 2: aumentando la conductividad de la alimentación a la OI en un 32%, se produjo un aumento de conductividad en el permeado del 10 y del 12% empleando las membranas PMA1 y PMA2, respectivamente. Sin embargo, y según como se muestra en la Figura 25, se detectó una diferencia significativa en la variación de la permeabilidad de ambas membranas a lo largo de la experimentación: al mismo porcentaje de recuperación, se produjo una bajada del 9% en la permeabilidad en el caso de emplear membranas PMA1 y un 49% cuando se emplearon las membranas PMA2, lo que implica que este último tipo de membranas presentó una mayor tendencia al ensuciamiento en las mismas condiciones de operación. Peng y col. (2004) ya demostraron que la naturaleza de la membrana era el factor que mayor influencia tenía en la disminución del flujo durante los procesos de filtración por OI.

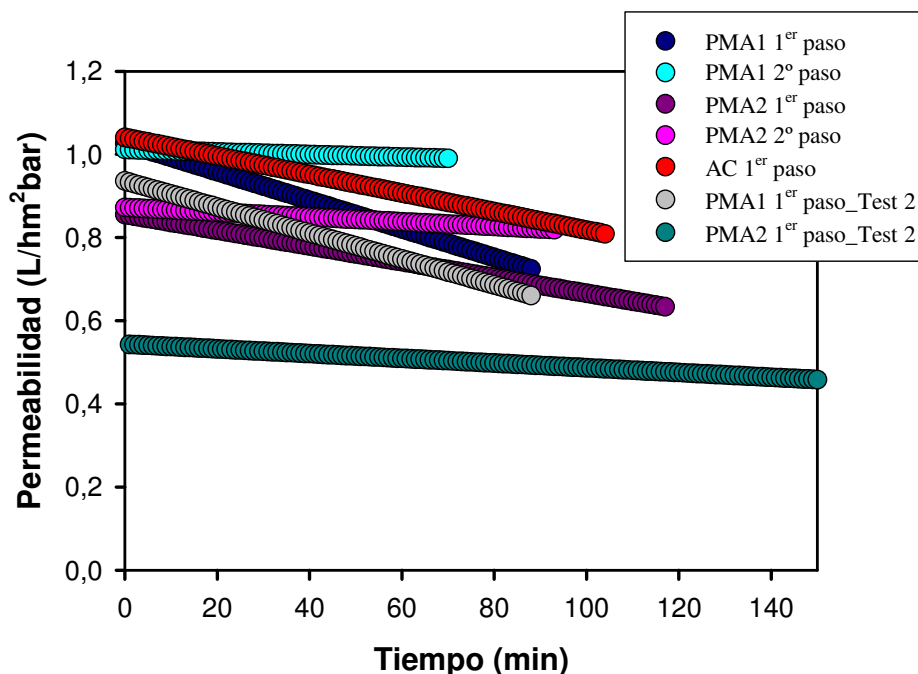


Figura 25. Evolución de la permeabilidad durante los ensayos de OI.

Tras llevar a cabo los ensayos de OI en dos pasos, pudo obtenerse un permeado de la calidad requerida para su reutilización en el proceso de producción de PVC empleando ambas membranas de poliamida (Figura 26). Comparando ambas membranas, se obtuvieron unos mayores valores de flujo y permeabilidad empleando las PMA1, posiblemente debido al menor rechazo de sales, lo que implica que en las mismas condiciones de operación este tipo de membranas permitirían obtener un mayor caudal de permeado en una instalación industrial, con la consiguiente reducción de los costes totales de tratamiento.

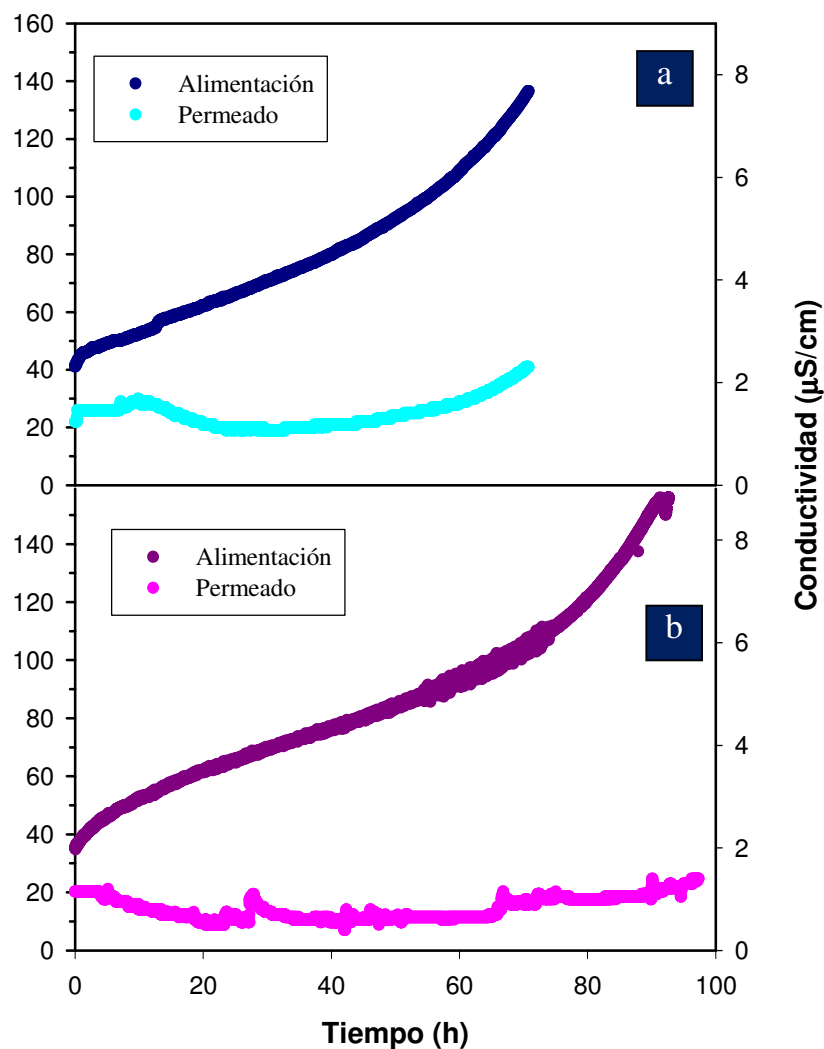


Figura 26. Evolución de la conductividad en el segundo paso durante los ensayos de OI usando las membranas PMA1 (a) y PMA2 (b).

Como se muestra en la Tabla 8, tras los ensayos de desmineralización se obtuvo una eliminación completa de la DQO del efluente, lo que dio lugar a un permeado con una calidad adecuada para su reutilización. Por otro lado, aunque el valor medio de los sólidos en suspensión medido en el efluente del BRM estuvo por debajo de los 5 mg/L y los valores de DQO eran relativamente bajos, se obtuvo una disminución del flujo y de la permeabilidad durante los ensayos realizados, lo cual pudo deberse a la presencia de materia orgánica disuelta en el permeado, cuyo efecto en el ensuciamiento se ha visto que puede tener una mayor influencia que los propios sólidos en suspensión, incluso cuando la presencia de materia orgánica es muy pequeña (Zhu y col., 2012). Además, otra de las causas principales de ensuciamiento de las membranas es debida a la incrustación de ciertas sales presentes en el agua que pueden precipitar sobre la superficie de las membranas y producir una disminución importante de los valores de permeabilidad. Para evaluar este fenómeno se llevó a cabo una simulación de un sistema real de OI utilizando el programa ROSA (*Reverse Osmosis System Analysis*, Dow Water and Process Solutions) y partiendo de los datos obtenidos durante la

experimentación. De los resultados obtenidos se concluye principalmente que para recuperaciones del 75%, el compuesto limitante son las sales de bario en forma de BaSO_4 , con un índice de saturación de 1,44. Aun así, trabajando a porcentajes mayores, como se muestra en la Tabla 9, puede haber riesgo de precipitación de sales de CaSO_4 , SrSO_4 y SiO_2 , lo que podría explicar la disminución de permeabilidad detectada durante los ensayos de ensuciamiento realizados si estas sales se encuentran en el efluente a tratar.

Tabla 9. Índice de saturación de Langelier y ratio de saturación de sales con tendencia al incrustamiento durante los ensayos de OI.

Factor de ensuciamiento	80% de recuperación	90% de recuperación
Índice saturación Langelier	0,68	1,52
CaSO_4/Ksp	0,04	0,10
SrSO_4/Ksp	0,02	0,05
BaSO_4/Ksp	1,61	3,72
Sat. SiO_2	0,07	0,12

Con respecto a la presencia de PVA en la alimentación a la OI, este polímero siempre estuvo por debajo de los límites de detección, comprobándose también su ausencia en las muestras de rechazo tomadas durante el tratamiento. Así mismo, durante el proceso de desmineralización se produjo una eliminación cercana al 100% del NT presente en la alimentación (Tabla 8), obteniéndose por tanto un efluente de una alta calidad.

6.2 Combinación de OI y resinas de intercambio iónico

6.2.1 Materiales y métodos

Con objeto de desmineralizar el efluente del primer paso de la OI, se emplearon una serie de resinas catiónicas y aniónicas: durante la etapa de ablandamiento se empleó una resina catiónica fuerte de poliestireno con grupos sulfonato, con cationes H^+ para el intercambio iónico; posteriormente, se empleó una resina aniónica débil de poliestireno con grupos divinilbenceno y aniones OH^- para desmineralizar finalmente el efluente. Este tipo de resinas suelen emplearse para eliminar ácidos fuertes, tales como los sulfatos, nitratos y cloruros, y pueden combinarse con resinas aniónicas fuertes para la eliminación del resto de ácidos presentes en el agua. En este caso se empleó también una resina de este último tipo constituida por grupos divinilbenceno.

Los ensayos se realizaron con 0,20 L de cada uno de los tipos de resina situados en sendas columnas alimentadas mediante una bomba peristáltica a un caudal de 8 mL/min (2,5 veces el volumen de la resina), ya que la recomendación general de caudal máximo es de 4 veces el volumen de la resina por hora. El efluente obtenido a la salida de cada una de las resinas era analizado para estudiar la evolución del pH, la conductividad y la dureza. En la Figura 27 se muestra una imagen de la instalación empleada.

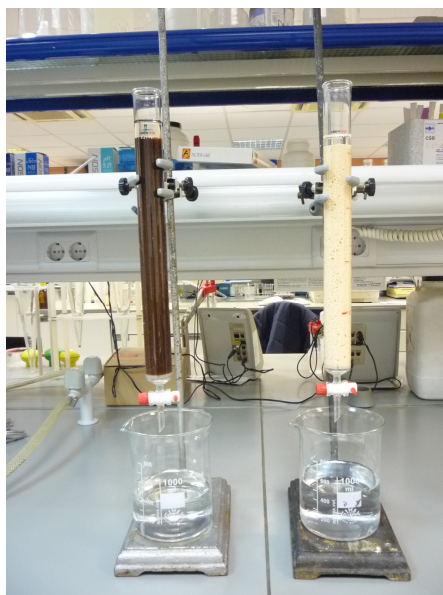


Figura 27. Resinas de intercambio iónico empleadas en los ensayos de desmineralización.

Por otro lado, se realizaron ensayos de ablandamiento del efluente del BRM mediante una resina ácida catiónica fuerte con grupos Na^+ para el intercambio iónico con objeto de evaluar un posible pretratamiento previo a la OI que tuviera como objetivo disminuir el contenido de aquellas sales con mayor tendencia a producir incrustaciones en las membranas, como son las sales de calcio y bario.

6.2.2 Resultados y discusión

En la Tabla 10 se muestra un resumen de las características de los efluentes usados en los ensayos de desmineralización con resinas de intercambio iónico.

Tabla 10. Características de los influentes empleados en los ensayos de intercambio iónico con resinas (N.D.=No Detectado).

Variable	Resina catiónica (Na^+)	Resina catiónica (H^+)	Resina aniónica débil (OH^-)
pH	$6,5 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1427 ± 5	50 ± 3	148 ± 3
Dureza (mgCaCO_3/L)	80 ± 7	4 ± 3	N.D.
DQO (mg/L)	27 ± 6	N.D.	N.D.
Influente	Permeado BRM	Permeado OI Paso 1	Permeado resina catiónica (H^+)

Tras hacer pasar el permeado del BRM por la resina catiónica de iones Na^+ , se obtuvo una eliminación completa de la dureza del agua, sin detectarse variaciones significativas en los valores de pH y conductividad, como era de esperar (Figura 28). Después de 6 horas la resina no se había saturado completamente. En función de la instalación industrial que se quiera desarrollar y de factores como la naturaleza del efluente a tratar, calidad final requerida o aparición significativa de incrustación y ensuciamiento en las membranas de OI empleadas posteriormente, el empleo de una etapa de ablandamiento previa a la OI puede implicar

trabajar a mayores porcentajes de recuperación de permeado evitando la aparición de eventos significativos de ensuciamiento (Venkatesan y Wankat, 2011).

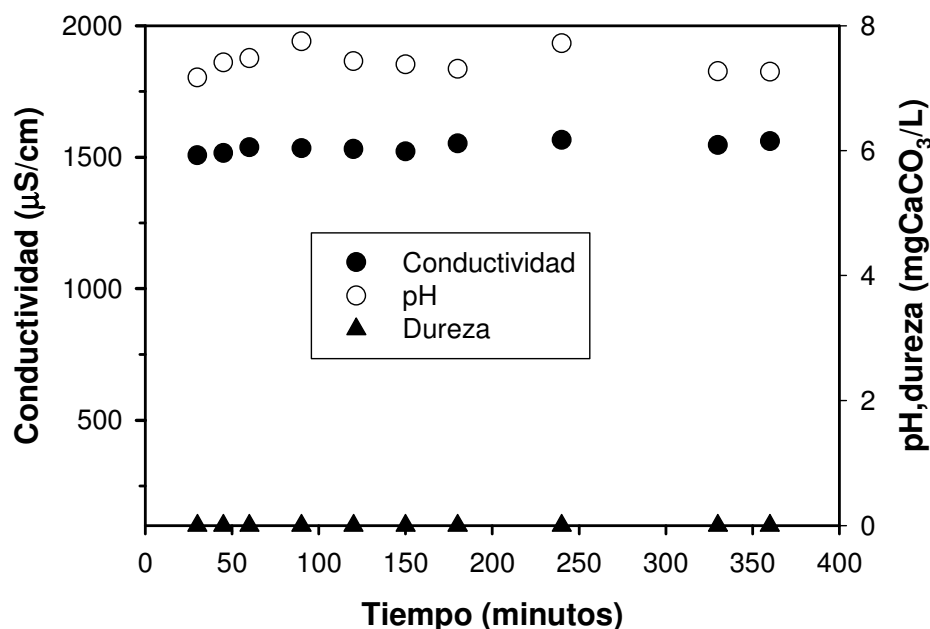


Figura 28. Ablandamiento del permeado del BRM semi-piloto mediante el empleo de resinas catiónicas ácidas (Na^+). $V_{\text{resina}} = 0,20\text{L}$; caudal = $0,48\text{L/h}$.

Por otro lado, comentar que este tipo de resinas catiónicas, tras haber sido regeneradas con HCl , son empleadas en la industria del PVC para desmineralizar ciertas corrientes del proceso. La conductividad de este tipo de corrientes, que suele encontrarse en torno a los $400\text{ }\mu\text{S/cm}$, se reduce normalmente a valores cercanos a los $20\text{ }\mu\text{S/cm}$ para ser empleadas en diferentes puntos de la fábrica. Teniendo en cuenta que el efluente del BRM presenta una conductividad media más de tres veces mayor que la conductividad de estas corrientes, y que el valor final que debe alcanzarse tiene que ser inferior a los $10\text{ }\mu\text{S/cm}$, el intercambio iónico con resinas no se empleó como una etapa independiente para el tratamiento del permeado del BRM, si no que se evaluó como un post-tratamiento de mejora de la calidad del efluente del primer paso de la OI.

Como se muestra en la Figura 29, se obtuvo una eliminación completa de la dureza y la alcalinidad del agua a tratar durante la primera etapa de ablandamiento con un incremento paralelo de la conductividad como consecuencia del intercambio iónico a lo largo de la resina y una disminución de los valores de pH debido al incremento de iones H^+ en el agua.

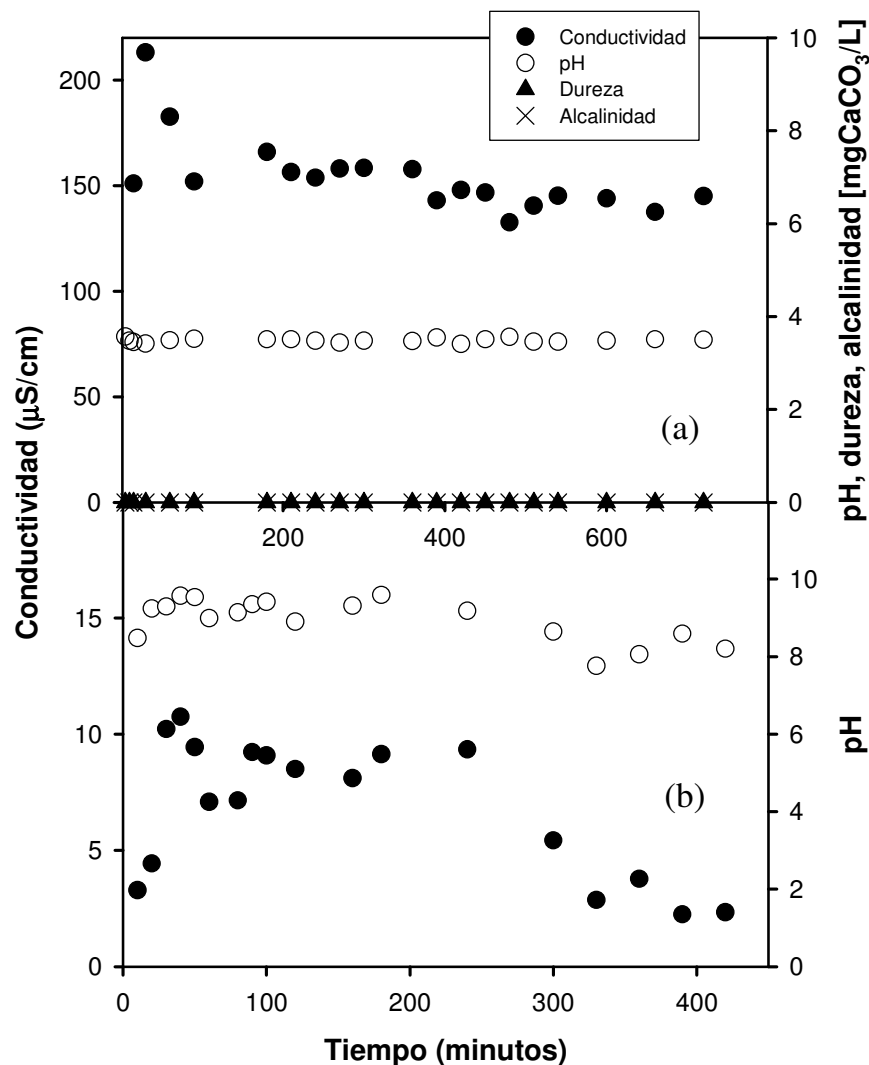


Figura 29. Calidad del efluente resultante del tratamiento del permeado del primer paso de la OI por intercambio iónico con resinas: ablandamiento (a) y desmineralización (b). $V_{\text{resina}}=0,20\text{L}$; caudal = $0,48\text{L/h}$.

El paso posterior del efluente por la resina aniónica permitió reducir la conductividad del permeado por debajo de los $10\text{ }\mu\text{S/cm}$. Sin embargo, el empleo de una segunda etapa de desmineralización con la resina aniónica fuerte no redujo aún más la conductividad, lo que puede implicar la menor presencia de ácidos débiles en el agua procedentes del primer paso de OI, como pueden ser silicatos y carbonatos.

6.3 Selección de la tecnología de desmineralización

Con objeto de seleccionar la mejor tecnología de desmineralización del efluente de salida del BRM, deben de tenerse en cuenta diferentes aspectos técnicos y económicos referidos a la instalación industrial del tratamiento. En el caso de los efluentes de PVC, como ya se comentó previamente, la calidad del agua empleada durante la etapa de polimerización es de

vital importancia para asegurar la obtención de una resina de alta calidad y apta para sus diferentes usos finales. Como se ha podido concluir de los ensayos realizados en laboratorio, tanto la OI llevada a cabo en dos pasos como la combinación de OI con resinas de intercambio iónico son capaces de producir un efluente con la calidad requerida para ser reutilizada en el proceso de polimerización de la resina.

De forma general, las instalaciones de OI pueden presentar unos mayores costes de tratamiento, referidos tanto al consumo energético que implican como al propio coste de la instalación o inversión en bienes de capitales (CAPEX), especialmente en lo que respecta al cambio de membranas. Por ello, el hecho de requerir de una instalación en dos pasos podría suponer incrementar significativamente los costes totales del tratamiento, pudiendo existir la posibilidad de emplear unos lechos mixtos como sustitución para completar de desmineralizar el efluente del primer paso de una ósmosis. Existen diversos estudios, como el llevado a cabo por Chillón y col. (2011), que muestran una comparativa entre estas dos tecnologías durante el tratamiento de efluentes que contenían boro. En los casos en los que este elemento debía disminuirse hasta valores por debajo de los límites de detección, las resinas de intercambio iónico presentaban unos menores costes de tratamiento en comparación con una planta de OI. Sin embargo, en el caso de que el boro en el permeado sólo tuviera que ser reducido a un valor de 0,5 mg/L, se obtenía en cambio una mayor viabilidad económica empleando OI.

Por otro lado, es importante destacar el hecho de que las resinas de intercambio iónico presentan una importante desventaja y es el elevado consumo de productos químicos necesarios para llevar a cabo su regeneración y para la neutralización del efluente, así como la elevada valvulería que requiere la instalación, lo que implica un alto coste de instalación y mantenimiento, de personal y de tiempo requerido para asegurar el correcto funcionamiento del proceso. Por su parte, la OI requiere de un menor control ya que implica una operación más automática, además de que, en muchas ocasiones, requiere un empleo de reactivos mucho menor. En muchas instalaciones de OI es necesario disminuir el pH de la alimentación con algún tipo de ácido con objeto de evitar una elevada precipitación de sales en el sistema, conjuntamente con el empleo de antiincrustantes que retrasen la aparición de ensuciamiento en las membranas y, con ello, las frecuentes limpiezas químicas. En otras ocasiones puede ser requerida una neutralización del efluente final con una base, usualmente hidróxido sódico, antes de su empleo en el uso requerido debido al bajo pH que puede alcanzarse tras la desmineralización. Por último, es muy frecuente encontrar ciertos compuestos oxidantes en el agua a tratar cuya presencia puede ocasionar daños irreversibles en las membranas de OI, como es el caso del cloro, siendo necesaria una reducción previa mediante el empleo de ciertos reductores como es el bisulfito, lo que añade un reactivo más al tratamiento. Sin embargo, en el caso que nos ocupa puede comprobarse que el consumo de reactivos se ve muy reducido, no se requiere adicionar ningún reductor al no haber oxidantes en el efluente de PVC y, por otro lado, no es necesario realizar ajustes de pH previos o posteriores al tratamiento, ya que el efluente final presenta un pH adecuado para su uso como agua de alimentación en el proceso de polimerización de la resina.

Otra de las desventajas que puede presentar una instalación de OI es la necesidad de disponer de un buen pre-tratamiento que evite el rápido colapso de las membranas ante la presencia de una elevada concentración de materia disuelta y en suspensión. En este caso de estudio en el que se plantea el empleo de un BRM como tratamiento previo, este problema

quedaría solventado gracias a la alta calidad de agua que producen estos equipos. Por último, este tipo de fábricas, como es la del objeto de estudio de esta tesis, disponen de unas buenas condiciones de disponibilidad y costes relacionados con el consumo eléctrico, el cual es uno de los factores que más afecta al coste global de las instalaciones de OI, de manera que su empleo se presenta más ventajoso si se compara con el consumo de productos químicos, personal, valvulería y control requeridos para las instalaciones de resinas de intercambio iónico. Por otro lado, comentar que la estimación que se realizó del coste de tratamiento por m^3 de agua tratada comparando varias tecnologías de desmineralización concluyó que la OI era la tecnología más barata, con un coste total de 1,01 €/m³, por delante de tecnologías como la destilación con membranas, la electrodialisis o la desionización capacitiva (Deliverable 8.1, European Union Seventh Framework Program, FP7/2007-2013).

Por todas estas razones, se decidió llevar a cabo el estudio piloto posterior con una instalación combinada de BRM+OI en dos pasos en vistas a una futura implementación en la propia fábrica.

7 EMPLEO DE AGUA REGENERADA PARA POLIMERIZAR RESINAS DE PVC A ESCALA DE LABORATORIO

7.1 Materiales y métodos

En la Figura 30 se muestra una imagen de la instalación empleada para obtener PVC a escala de laboratorio mediante el proceso de polimerización por suspensión. En primer lugar, el VCM (procedente de la fábrica de Martorell) se introdujo en un tanque agitado a presión y temperatura (de acuerdo a unas especificaciones confidenciales) junto con agua desmineralizada (en este caso efluente de PVC regenerado mediante combinación de BRM+OI en dos pasos), para crear una suspensión de un 30% en peso aproximadamente. Para estos ensayos se empleó un volumen de 20 L de agua regenerada. A continuación, se adicionaron determinados iniciadores químicos y ciertos dispersantes, entre ellos el PVA, en unas proporciones especificadas por la empresa (protocolo confidencial) que están determinadas en función de la calidad final de la resina que quiere obtenerse.

Con objeto de controlar la temperatura de la autoclave se empleó un intercambiador de calor de doble camisa. Una vez transcurrido el tiempo de reacción necesario, de acuerdo a las especificaciones propias de proceso, se añadió hidróxido amónico para paralizar la reacción de polimerización. Posteriormente, la suspensión de PVC se hizo pasar por una columna de *stripping* para separar el VCM no reaccionado, el cual, en una instalación industrial típica, suele recircularse una vez condensado de nuevo al inicio del proceso.

La suspensión de PVC fue posteriormente concentrada en una centrífuga con objeto de eliminar parte del agua y crear una torta con una concentración de un 70%, aproximadamente, que fue sometida entonces a un proceso de secado en un lecho fluidizado. Finalmente, y con objeto de separar las partículas más gruesas, el PVC se sometió a un proceso de cribado. Las resinas de PVC finales se compararon con aquellas que se obtienen de forma habitual en la fábrica de Martorell mediante la medida de las principales variables que suelen controlarse: la granulometría, la cual se midió usando un analizador de tamaño de partícula por láser Mastersizer 2000 de 0,01 - 3500 μm (Malvern, Worcestershire, Reino Unido); la porosidad,

mediante absorción con DiOctylftalato; la densidad, mediante gravimetría; y el color, usando un colorimétrico CR-410 Minolta (Konica Minolta, Singapur).

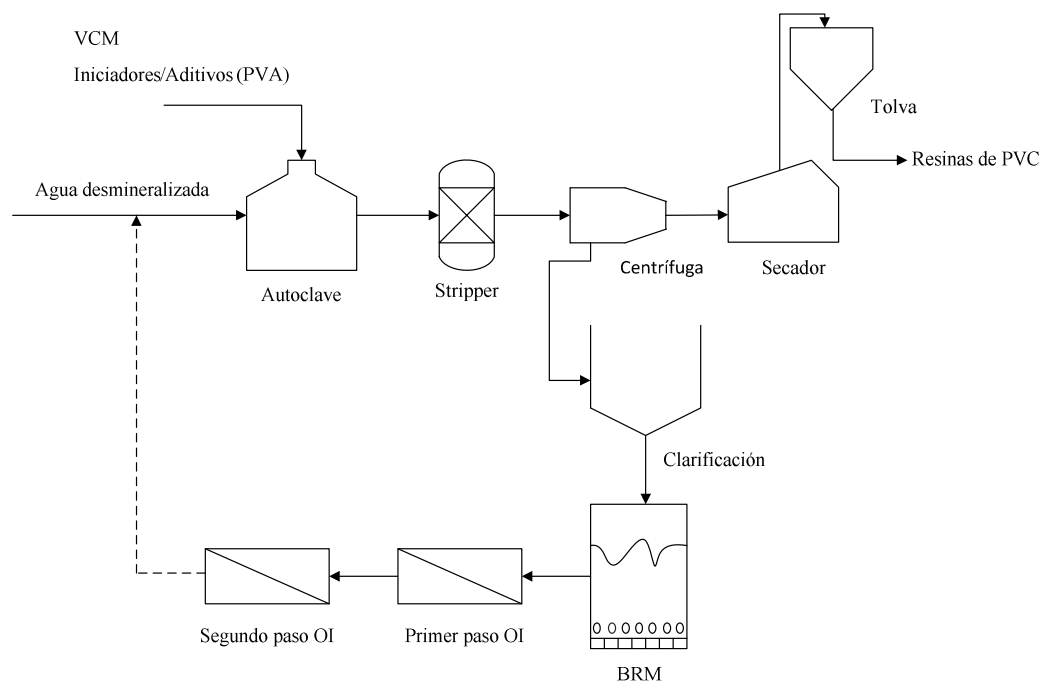


Figura 30. Representación esquemática del empleo de agua regenerada para polimerizar resinas de PVC.

7.2 Resultados y conclusiones

En la Tabla 11 se muestran las medidas realizadas en las resinas obtenidas en la fábrica de PVC y en aquellas obtenidas empleando agua regenerada tras la combinación de BRM+OI en dos pasos. Como puede apreciarse, los valores obtenidos en ambos casos fueron comparables, de manera que puede corroborarse que es posible obtener PVC de la calidad requerida para su uso final empleando el efluente resultante de la regeneración del efluente de PVC mediante combinación de tecnología BRM+OI en dos pasos.

Tabla 11. Características de las resinas de PVC producidas empleando agua desmineralizada y agua regenerada.

Propiedades de la resina	Agua desmineralizada estándar	Agua reciclada	
		Ensayo 1	Ensayo 2
Densidad, g/mL	0,522	0,525	0,529
Porosidad, %	16,1	16,7	16,5
Color			
WI	77,8	82,3	77,1
YI	5,3	3,6	5,8
Granulometría			
d10, μm	98	104	99
d50, μm	156	163	158
d90, μm	227	236	229
Resto	0,83	0,81	0,83

En función de la calidad de las resinas, estas se clasifican en distintos tipos y son suministradas a diferentes clientes de acuerdo a sus necesidades y requisitos, variando así mismo el precio final en función de las características de las resinas. Los ensayos realizados en laboratorio corresponden, por tanto, a la obtención de un determinado tipo de resina que se fabrica habitualmente en el complejo, de la cual se ha demostrado que cumple con la calidad exigida para el tipo de aplicación para la cual se demanda. Por ello, el siguiente paso será extrapolar esta experimentación a una escala mayor para determinar las posibilidades del tratamiento y corroborar su viabilidad técnica.

8 ESTUDIO PILOTO DEL TRATAMIENTO PROPUESTO

En base a los resultados obtenidos en laboratorio, se diseñó una planta piloto que incluyera los equipos, sistemas de control y dosificaciones necesarias para llevar a cabo el estudio del tratamiento en la fábrica de Martorell en las condiciones lo más similares posibles a las que se emplearían en una aplicación industrial, si bien ésta se adaptó a las plantas piloto disponibles en ese momento para ser alquiladas durante el tiempo de estudio, como se detallará posteriormente.

8.1 Materiales y métodos

8.1.1 Esquema de la planta piloto y fases estudiadas

En la Figura 31 se muestra un esquema de la planta piloto empleada en el estudio, constituida por un BRM y un equipo de OI en dos pasos. Durante el pilotaje se desarrollaron 4 fases en función de las diferentes configuraciones empleadas. Durante la fase 1 se llevó a cabo la puesta en marcha del BRM y la inoculación del lodo biológico, el cual se obtuvo de un tanque biológico situado en la propia fábrica de Martorell y empleado para reducir la DQO del efluente del proceso de obtención del VCM. Los SSLM y los SSVLM se fijaron inicialmente en 3 g/L y 2 g/L, respectivamente. Dos semanas después de la puesta en marcha se añadieron 6 m³ de lodo procedente de una depuradora urbana del municipio con objeto de incrementar la población de bacterias nitrificantes en el reactor biológico. Se fijó el flujo en 10 LMH y el TRH en 16 horas con objeto de aclimatar el lodo. Un mes después, y una vez la adaptación del lodo al PVA fue completa, fue incrementándose el flujo y reduciéndose el TRH en el equipo, alcanzándose unos valores finales de 26 LMH y 6 horas, respectivamente.

Una vez se consiguió una nitrificación completa del efluente y se obtuvo un permeado con una calidad suficiente para ser desmineralizado, se procedió a comenzar la fase 2 del tratamiento, con la puesta en marcha de la OI. Inicialmente se fijaron las recuperaciones en el primer y segundo paso en unos valores del 60 y 75%, respectivamente. Así mismo, la

corriente de concentrado del segundo paso se recirculó completamente al primer y segundo paso (Figura 31) con objeto de trabajar con la máxima recuperación posible.

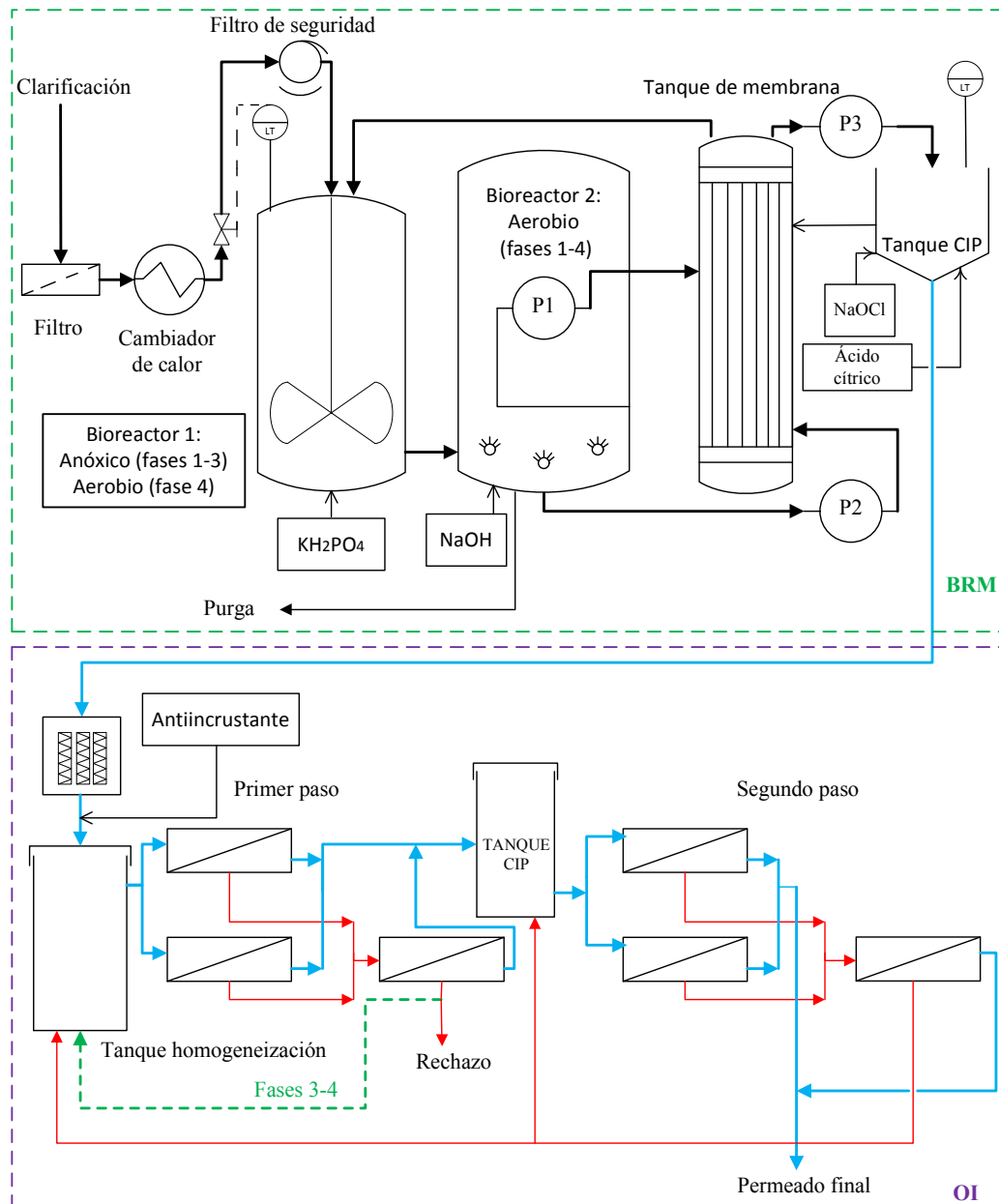


Figura 31. Esquema de la planta piloto de BRM y OI en dos pasos empleada en el estudio.

En paralelo al funcionamiento de la OI, el BRM trabajó con ambos tratamientos de desnitrificación/nitrificación mediante el empleo de los reactores anóxico y aerobio, evaluando estos procesos a un valor del ratio de recirculación (R) bajo ($R=3$), habiéndose disminuido desde un valor inicial de 8 al principio del tratamiento. Este ratio se calculó teniendo en cuenta el caudal de alimentación a la membrana (Q_{entrada}) y el caudal de permeado obtenido en el BRM (Q_{permeado}), según la ecuación 18:

$$R = [Q_{\text{entrada}} \text{ (L/h)} - Q_{\text{permeado}} \text{ (L/h)}] / [Q_{\text{permeado}} \text{ (L/h)}] \quad (18)$$

Una vez evaluada la eliminación de nitrógeno y materia orgánica en el efluente, así como el funcionamiento de la membrana durante el proceso de ultrafiltración, el ratio de recirculación fue incrementándose hasta un valor de 6 con objeto de mejorar el proceso de desnitrificación y evaluar el efecto en el desarrollo del tratamiento biológico, durante la fase 3 del estudio. Una vez se alcanzaron condiciones estables en el tratamiento, se procedió a recircular parte del concentrado del primer paso de la OI a la alimentación con objeto de incrementar la recuperación global del tratamiento hasta un 75% (Figura 31, línea verde discontinua).

Finalmente, se desarrolló la fase 4 del pilotaje consistente en trabajar sólo en condiciones aerobias, para lo cual se instalaron difusores de aire disuelto en el reactor anóxico. En estas condiciones se evaluó también la eliminación de compuestos orgánicos y de nitrógeno durante el tratamiento biológico, así como la calidad del efluente y del concentrado de la OI en ausencia de la etapa de desnitrificación en el BRM.

8.1.2 BRM piloto

Para llevar a cabo el estudio piloto se empleó un BRM Zee-Weed 500D de Zenon (GE, Oroszlány, Hungría), provisto de tres módulos de membrana de ultrafiltración de fibra hueca con filtración de fuera hacia dentro y un tamaño medio de poro de 0,04 μm . En la figura se muestra una fotografía del mismo.



Figura 32. Panorámica del BRM piloto y el intercambiador de calor.

El área efectiva de cada módulo de membrana fue de 31,6 m^2 , haciendo un total de 94,8 m^2 de área total de filtración. En la Tabla 12 se recogen las principales características de este tipo de membrana.

Con objeto de controlar el funcionamiento del equipo, se empleó un ordenador provisto del sistema *scada*, a través del cual podían fijarse las distintas condiciones de operación y hacer

un seguimiento continuo del piloto. Este consistió en tres unidades principales, dos reactores biológicos y el tanque de membrana, cuyo volumen efectivo global fue de 20 m³ (Figura 31). El primer tanque biológico (bioreactor 1), de 7m³ de volumen total y 6,3 m³ de volumen efectivo, estaba provisto de un agitador para simular las condiciones anóxicas durante el tratamiento biológico. La alimentación era introducida en este tanque en función del nivel de líquido presente en el mismo, para lo cual se empleó un sensor de nivel conectado al PLC. Un segundo tanque de un volumen total de 11 m³ y de un volumen efectivo de 9,1 m³ (bioreactor 2), hizo las veces de reactor aerobio gracias a los difusores de aire disuelto instalados en su interior. La comunicación entre los dos reactores se llevaba a cabo mediante una tubería común situada en la parte inferior de ambos (Figura 31). Por último, el lodo procedente del tanque aerobio era impulsado al tanque de membrana, de unos 2 m³ de volumen y provisto de aireadores, donde era filtrado mediante los módulos de membrana, dispuestos de forma vertical. La alimentación a la membrana desde el bioreactor 2 se llevó a cabo mediante dos bombas, una bomba sumergida, situada dentro del tanque biológico (P1) y una bomba de tornillo externa controlada por el PLC (P2) y empleada para controlar el caudal de recirculación de la membrana al primer tanque y estudiar así el efecto de esta variable en el tratamiento global, como se explicará más adelante.

Tabla 12. Características de las membranas del BRM piloto.

Modelo	Módulo sumergido ZW-500D
Tipo	Fibra hueca
Configuración	Fuera/Dentro
Diámetro de la fibra hueca	1,9 mm
Área efectiva por módulo	31,6 m ²
Material	PVDF
Propiedades de la superficie	No iónica/Hidrofílica
Tamaño de poro nominal	40 nm
Rango PTM	-55 a 55 kPa
Temperatura máxima de trabajo	40 °C
Rango de pH de trabajo	5,0-9,5
Concentración de Cl₂ máxima	1000 mg/L

Teniendo en cuenta que el efluente de PVC procedente del tratamiento físico-químico presenta valores de temperatura de entre 45°-60°C, por encima de la temperatura máxima de trabajo de la membrana (Tabla 12), fue necesario instalar un intercambiador de calor con objeto de disminuir la temperatura hasta el intervalo de 25 a 35°C. Por otro lado, esta disminución de temperatura era también necesaria a efectos del tratamiento biológico, ya que según se comentó previamente en los ensayos de laboratorio, trabajar a temperaturas por encima de los 40°C daba lugar a bajas eficiencias de degradación orgánica, así como a bajos porcentajes de nitrificación en el tratamiento (PUBLICACIÓN I).

Durante la etapa de filtrado se alternaron ciclos de UF y ciclos de (CL), mediante el empleo de una bomba de vacío de tres vías (P3). Así mismo, se dispuso de un tanque anexo al tanque de membrana para recolectar parte del permeado producido con el cual se realizaban los ciclos de CL y las limpiezas CIP. Los ciclos de CL consistían en hacer pasar parte del permeado desde este tanque al tanque de membrana a través de la propia membrana, pero en sentido contrario a los ciclos normales de UF, con objeto de eliminar el ensuciamiento reversible y mantener los valores de permeabilidad, de manera similar a como se llevó a cabo en el BRM semi-piloto. Las limpiezas CIP se realizaron empleando NaOCl y AC de manera similar también a la metodología seguida con el BRM semi-piloto, con objeto de disminuir el número de limpiezas químicas requeridas durante el tratamiento (PUBLICACIÓN I).

Durante el desarrollo del pilotaje fueron incrementándose los tiempos de UF entre ciclos de CL, de 150s/35s durante la puesta en marcha y aclimatación, hasta lo 600s/40s al final del estudio. De esta manera pudo estudiarse el efecto en el funcionamiento de la membrana a la vez que se optimizaba el tratamiento en vistas a una aplicación industrial real.

Al igual que durante el estudio semi-piloto, fue necesario disponer de una dosificación externa de fósforo al sistema al no estar presente este elemento en el efluente de PVC. El control de pH se realizó mediante dosificación de sosa de acuerdo a la medida de un sensor instalado en el tanque aerobio. Así mismo, se dispuso de una bomba de dosificación de antiespumante (FOAMTROL AF4039, en base alcohol, suministrado por General Electric) para el control de las espumas generadas durante el tratamiento. Por último, se dispuso de sondas de OD en los dos reactores biológicos para control de este parámetro y ajuste del caudal de aire.

8.1.3 OI piloto

La etapa de desmineralización del efluente del BRM se llevó a cabo con un equipo de OI de dos etapas y dos pasos (NALCO, Madrid, España) provisto de tres cartuchos de seguridad de 5 micras y un tanque de almacenamiento de permeado del primer paso que almacenaba agua para los CL y las limpiezas químicas. Previo a la planta piloto se dispuso de un tanque de homogeneización de 750 L para almacenar suficiente permeado procedente del BRM con objeto de mantener una alimentación continua a la OI durante los ciclos de CL. En las Figuras 33 y 34 se muestran imágenes del mismo.



Figura 33. Imagen exterior de la planta piloto de OI.



Figura 34. Vista interior de la planta piloto de OI.

El equipo de OI trabajó diariamente y en continuo salvo durante las limpiezas CIP del BRM, 35 minutos al día, durante las cuales se hacía un CL con permeado del primer paso para mantener las membranas en buenas condiciones y retrasar el ensuciamiento. En la Tabla 13 se muestran las condiciones de operación medias empleadas durante todo el pilotaje.

Tabla 13. Condiciones de operación medias durante el pilotaje de la OI .

		Fase 1	Fase 2
Paso 1	T (°C)	29,2	28,5
	Caudal de permeado Etapa 1 (m ³ /h)	0,94	1,2
	Caudal de permeado Etapa 2 (m ³ /h)	0,64	0,65
	Caudal de permeado total (m ³ /h)	1,6	1,8
	Caudal de rechazo (m ³ /h)	1,05	0,59
	Flujo (LMH)	12	14
	Área (m ²)	130,99	130,99
	Recuperación (%)	60	76
Paso 2	T (°C)	29,6	28,7
	Caudal de permeado Etapa 1 (m ³ /h)	0,8	1,2
	Caudal de permeado Etapa 2 (m ³ /h)	0,24	0,48
	Caudal de permeado total (m ³ /h)	1	1,7
	Caudal de rechazo (m ³ /h)	0,71	0,59
	Flujo (LMH)	13	21
	Área (m ²)	78,59	78,59
	Recuperación (%)	59	74

Para el tratamiento se emplearon membranas de poliamida de alto rechazo de sales y configuración en espiral suministradas por Dow Chemical (FILMTECTM LC HR-4040). El primer paso consistió en 3 módulos de presión con 5 elementos de membrana cada uno, con un área total de 130,99 m². Las corrientes de concentrado de los dos primeros módulos se alimentaban al tercero, siendo el concentrado de este último el rechazo de salida de la OI. La suma de los permeados se acumulaba en el tanque de almacenamiento para alimentar al segundo paso, el cual consistió en tres módulos de presión con 3 elementos cada uno, con la misma configuración que el primer paso sólo que la corriente final de concentrado era recirculada como alimentación a la entrada del primer paso con objeto de mejorar la recuperación global del tratamiento (Figura 31). Durante la tercera fase del pilotaje el concentrado del primer paso fue parcialmente recirculado a cabecera de tratamiento con objeto de mejorar el porcentaje de recuperación.

Además de los elementos esenciales, la planta de OI tenía también sistemas de dosificación de antiincrustante para la alimentación que, en este caso, fue el producto de NALCO PC-191T, dosificado en una concentración de unos 12 mg/L; dosificación de reductor para el cloro presente en la alimentación, que en este caso no fue necesario al comprobarse la ausencia de cloro libre en el efluente del BRM así como de otros oxidantes que pudieran dañar las membranas de OI; dosificación de sosa para neutralizar el efluente final en caso de bajadas acusadas de pH, aunque en este caso tampoco fue necesario ya que los valores que se alcanzaron a la salida de la OI se encontraron dentro del intervalo aceptable para la reutilización del efluente, como se verá más adelante; y dosificación de biocida (PC11, suministrado por NALCO).

8.1.4 Empleo de agua regenerada para la producción de resinas de PVC

Con objeto de comprobar la validez de la calidad del efluente final de la combinación del tratamiento de BRM y OI a escala piloto, se realizaron ensayos de polimerización con agua regenerada para obtener dos calidades distintas de resina a escala piloto. Para ello, se empleó el mismo diagrama de flujo que el empleado a escala de laboratorio explicado en el punto 7.1 (Figura 30) pero empleando un reactor autoclave de 4 m³. De igual manera se evaluó la calidad de las resinas finales en función de las principales propiedades de las mismas para su comparación con las obtenidas industrialmente.

8.2 Resultados y conclusiones del pilotaje

8.2.1 Eliminación de materia orgánica durante el tratamiento biológico

Tal y como se muestra en la Figura 35 fue necesario un tiempo de aclimatación del lodo biológico de aproximadamente un mes para obtener una eliminación de PVA cercana al 100% desde la puesta en marcha del tratamiento. Con esta mejora en la reducción del PVA presente en el efluente se obtuvo también un incremento de los porcentajes de eliminación de DQO y DBO₅, como puede verse en la Figura 36.

En general, la eliminación de PVA fue cercana al 100% a lo largo de todo el pilotaje, con porcentajes de eliminación de DQO y DBO₅ dentro de los intervalos 85-95% y 95-100%, respectivamente, una vez se alcanzó estabilidad en el sistema tras el periodo inicial de

adaptación. Los porcentajes de eliminación de COT también fueron elevados, en el intervalo de 85-90%. Sólo se detectaron bajadas de estos porcentajes durante periodos de inestabilidad, ocasionados principalmente por la discontinuidad en la alimentación al BRM y la calidad de la misma. A este respecto se pudo comprobar que la presencia de un mayor contenido en sólidos en suspensión en el efluente a tratar como consecuencia de un bajo rendimiento de clarificación durante el tratamiento físico-químico previo, tenía una influencia significativa en el tratamiento biológico, ya que provocaba una cierta inhibición del lodo bacteriano. Debido a esto, podía detectarse una ligera disminución de los porcentajes de eliminación. Esto también ocurría cuando se producía una discontinuidad en la alimentación debido a paradas de la planta o a problemas eléctricos/mecánicos del propio piloto. Aun así, el sistema fue capaz de recuperar la estabilidad entre 1 y 2 días como máximo, probándose de esta manera la robustez del tratamiento, necesaria en una posible aplicación industrial.

A partir de los resultados obtenidos pudo también concluirse que la eliminación de DQO y COT estuvo más influenciada por la estabilidad del tratamiento y las características del efluente que la eliminación de PVA, ya que la reducción del polímero fue más estable durante los periodos de paradas o inestabilidad, al igual que ocurrió con la eliminación de DBO_5 , gracias a la mayor biodegradabilidad del efluente por la reducción del PVA presente en el mismo. La DBO_5 , por otro lado, se vio mayormente influenciada por la adición de antiespumante al verse incrementada como consecuencia de la mayor adición de este químico al tener que realizar la dosificación de forma manual debido a un fallo mecánico de la bomba durante un determinado periodo del pilotaje. Esto es debido a que el antiespumante tiende a reducir la transferencia de aire en la superficie del agua con objeto de evitar o reducir la formación de espumas, disminuyendo también, por tanto, la eficiencia de la degradación biológica del tratamiento.

La formación de espumas estuvo principalmente ocasionada por la acumulación de PVA en el lodo biológico antes de obtenerse una aclimatación completa al polímero. Sin embargo, pudo observarse que su aparición se debía también a la inhibición del lodo por la presencia de un mayor contenido en sólidos en el efluente a tratar, en su mayoría partículas de PVC, u otros compuestos no identificados que hacían incrementar los valores de DQO del agua. En estos casos se comprobó que no existía acumulación de PVA en el lodo tras analizar el sobrenadante de distintas muestras del reactor aerobio, con lo que podían tener presencia otros compuestos más recalcitrantes que ejercían una cierta inhibición en las bacterias, aunque el sistema pudo recuperar fácilmente la estabilidad en cortos periodos de tiempo.

Aunque ya son conocidos los problemas de generación de espumas en los tratamientos de BRM (Brik y col., 2006), la presencia de PVA y otros compuestos típicos del proceso de producción de PVC en estos efluentes requerirán un mayor control de las espumas durante un tratamiento a escala industrial, trabajando incluso en condiciones muy estables, especialmente en cuanto al hecho de evitar pérdida de sólidos en el sistema, lo que ya ocurrió durante el estudio piloto. Debido a esta disminución de sólidos las eficiencias de degradación se veían reducidas, especialmente durante periodos de mayores cargas orgánicas. Aun así, una vez el sistema alcanzó una estabilidad relativamente completa, estos episodios de discontinuidad o cambios en la calidad del agua a tratar no tuvieron tanta influencia en la generación de espumas o en el crecimiento de los sólidos en los reactores biológicos, el cual fue bastante bueno durante todo el tratamiento. En condiciones estables se mantuvo un valor de SSLM y

SSVLM medio de 11 y 9 g/L, respectivamente, siendo requeridas purgas frecuentes para evitar un crecimiento excesivo de microorganismos en el sistema.

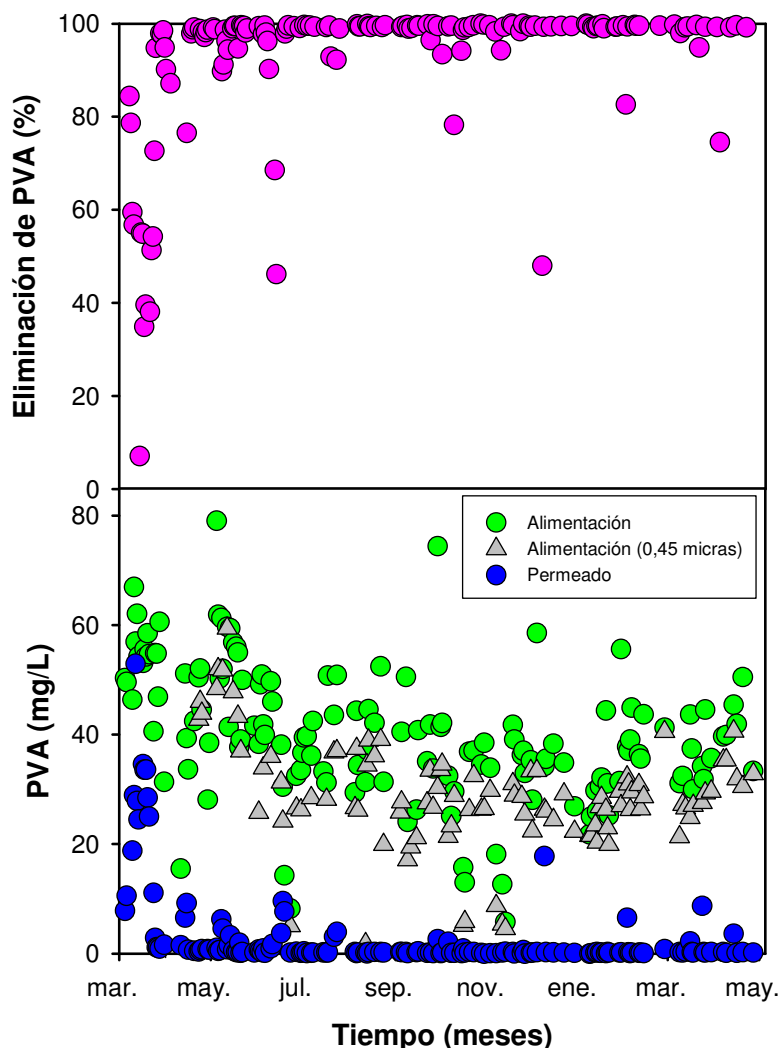


Figura 35. Eliminación de PVA y concentración del polímero en alimentación y permeado durante el pilotaje.

El ratio de recirculación fue otro de los parámetros que mayor influencia tuvo en el tratamiento biológico, especialmente en la acumulación de sólidos en los reactores biológicos y en el proceso de desnitrificación, como se detallará más adelante. Trabajar a lo que puede considerarse bajos ratios ($R < 4$), supone unos menores costes de inversión iniciales, al ser necesarias bombas de recirculación de menor capacidad, así como unos menores costes operacionales por el menor consumo eléctrico requerido. Sin embargo, tal y como se pudo comprobar durante el pilotaje, se produjo una acumulación de SSLM elevada en el tanque de membrana, como se explicará posteriormente, lo que hizo disminuir de forma significativa los valores de permeabilidad durante estos periodos.

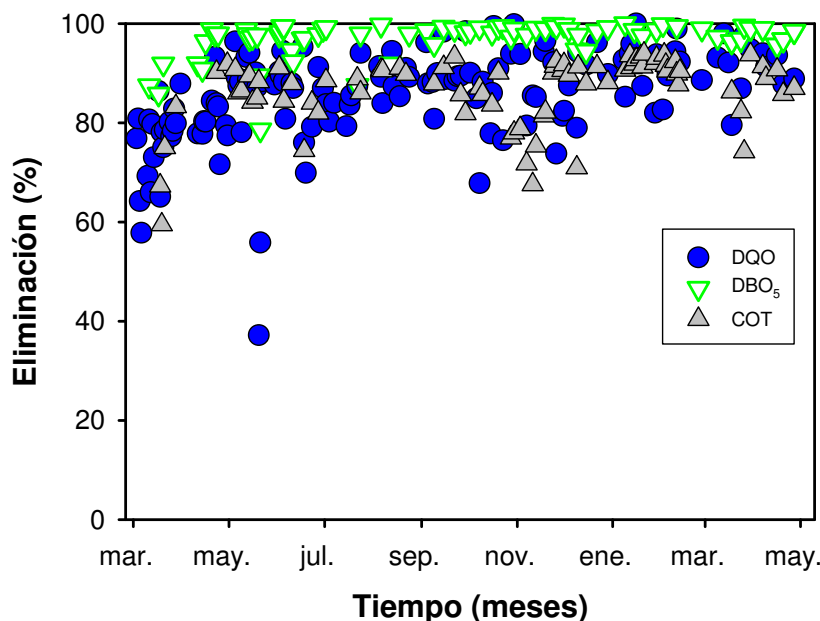


Figura 36. Eliminaciones de DQO, DBO₅ y COT durante el pilotaje.

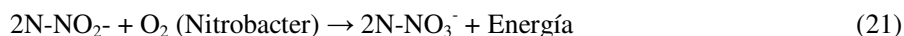
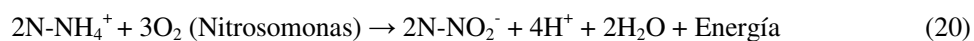
Con esto se concluye, por tanto, que trabajar a valores de R bajos durante largos periodos de tiempo puede producir una acumulación excesiva de sólidos en el BRM, lo que requerirá a la larga un mayor número de limpiezas químicas y una disminución de la vida media de las membranas, con la repercusión que esto tiene en el coste global del tratamiento. Por ello, en una instalación industrial sería recomendable trabajar a valores de R mayores para evitar estos problemas operacionales.

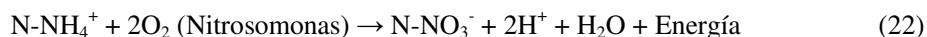
8.2.2 Eliminación de nitrógeno en el BRM

Con objeto de finalizar la reacción de polimerización del PVC se emplea hidróxido amónico como agente inhibidor, presentándose por tanto ciertas cantidades de amonio en el efluente final del proceso. En medio acuoso el amoníaco está en equilibrio con iones amonio según la ecuación 19:



Para poder reutilizar el efluente en el proceso de polimerización es necesario eliminar este compuesto para evitar una inhibición durante el proceso de obtención de la resina. Su eliminación biológica se realiza durante los denominados procesos de nitrificación, que tienen lugar mediante dos reacciones: el amonio se oxida inicialmente a nitritos en presencia de la bacteria *Nitrosomonas* (ecuación 20) y posteriormente los nitritos se oxidan parcial o totalmente a nitratos en presencia de la bacteria *Nitrobacter* (ecuación 21). El proceso global puede representarse según la ecuación 22 (Von sperling y de Lemos, 2005):





En principio la presencia de nitratos en el agua no tiene una influencia negativa en la polimerización de PVC; sin embargo, la concentración que se obtiene en los concentrados de la OI puede incrementar este valor por encima de los límites de vertido, lo que obligaría a un post-tratamiento de estos efluentes, con lo que los costes finales se podrían incrementar significativamente haciendo inviable el tratamiento. Por ello, se consideró durante el pilotaje realizar un estudio de la eliminación de nitrógeno durante el tratamiento biológico para determinar la calidad final de los efluentes, en vistas a la aplicación real industrial. Esta etapa de eliminación de nitrógeno se denomina desnitrificación y se lleva a cabo según la ecuación 23:



Durante la etapa de nitrificación tienen principal importancia dos factores, el pH del agua a tratar y el contenido de OD. La concentración de OD suele fijarse en valores cercanos a 2 mg/L con objeto de asegurar un correcto aporte al lodo bacteriano. Por su parte, el pH ejerce una influencia notable en el tratamiento en cuanto a que, a menores valores de esta variable y mayor cantidad, por tanto, de iones H^+ en el medio, la reacción de nitrificación se desplaza hacia la generación de amonio en vez de nitratos. Manteniendo estas dos variables controladas puede asegurarse una alta eficiencia de nitrificación durante el tratamiento.

Como pudo comprobarse en el estudio en laboratorio (PUBLICACIÓN I), debido a las características del influente y al propio proceso de nitrificación, se produjo una notable disminución del pH durante el tratamiento. Este hecho, ligado a un problema técnico con la dosificación de sosa durante los primeros meses del pilotaje, provocó un mal ajuste del pH del lodo biológico con la consiguiente menor eficiencia de nitrificación, a lo que también se sumaron otros problemas técnicos y ciertas discontinuidades en la alimentación. Por todo ello fue necesario un mayor tiempo de tratamiento para conseguir una eliminación de amonio cercana al 100% (Figura 37). En una aplicación a escala industrial donde el ajuste de sosa y el control del OD se lleven a cabo de forma óptima, no sería necesario un tiempo tan elevado para alcanzar una nitrificación completa.

Durante la primera fase del pilotaje la eliminación de amonio presentó valores dentro del intervalo 10-20%, incluso por debajo del 5% aquellos días en los que se produjeron paradas de planta o la carga de amonio en el influente era mayor (Figura 37). En estas condiciones, la concentración de nitrógeno en forma de nitratos medida en la muestra de permeado se encontró por debajo de 6 mg/L, estando la concentración de nitritos por debajo de los límites de detección, de manera que se oxidaban completamente a nitratos. Posteriormente, el incremento de la eliminación de amonio al 50-60% junto al aumento de SSLM en el reactor aerobio incrementó la concentración de N-NO_3 en el permeado dentro del intervalo 10-16 mg/L. Finalmente, una vez se alcanzó la estabilidad en el BRM a principios del mes de Julio, se obtuvo una nitrificación completa en el tratamiento, alcanzándose valores de N-NO_3 en el permeado dentro del intervalo 25-30 mg/L.

Con una nitrificación completa, la eliminación de nitrógeno pudo incrementarse del 20-30% al 60-70%, incluso a valores del 80% trabajando a un mayor valor de R durante la tercera fase del pilotaje. En estas condiciones se consiguió reducir el contenido de nitratos en el permeado

hasta los 2-5 mg/L (Figura 37). Por último, durante la última fase del estudio, en la cual se trabajó en condiciones aerobias y ausencia de etapa de desnitrificación, los valores medios de N-NO_3 en el permeado se encontraron en el intervalo de 27-37 mg/L, con eliminaciones de nitrógeno dentro del intervalo 10-20%.

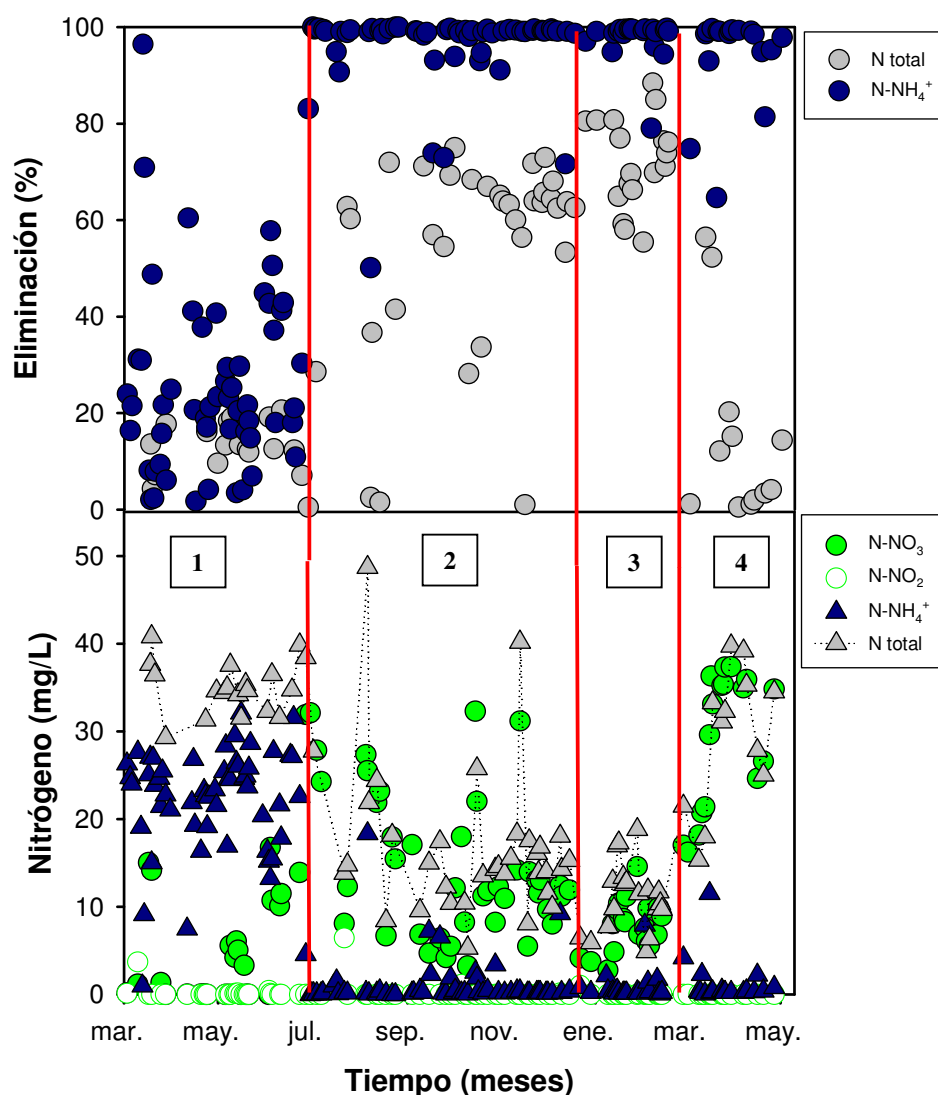


Figura 37. Eficiencias de eliminación de NT y amonio y concentraciones de nitrógeno en sus distintas formas en el permeado del BRM durante el pilotaje: Aclimatación (1); Nitrificación/Desnitrificación a $R=3$ (2); Nitrificación/Desnitrificación a $R=6$ (3); y condiciones aerobias (4).

En general, durante el pilotaje pudo observarse que la eliminación de nitrógeno estuvo más influenciada por las condiciones de operación y los diversos problemas técnicos/discontinuidades ocurridos, que las eficiencias de eliminación de carga orgánica, en este caso PVA o DQO, lo que ya se había demostrado en anteriores estudios (Arévalo y col., 2013; Han y col., 2005). Especialmente durante los primeros meses de tratamiento, un mal ajuste de pH daba lugar a una bajada significativa de la eliminación de amonio y a la

necesidad de un mayor tiempo de adaptación de la biología para alcanzar eliminaciones de nitrógeno altas; sin embargo, tiempo después se demostró que el sistema conseguía recuperar la estabilidad más rápidamente a pesar de los contratiempos y que asegurando un buen control del pH y del OD en el reactor era suficiente para conseguir una nitrificación completa y mayores o menores eliminaciones de nitrógeno en función de la extensión de la etapa de desnitrificación.

8.2.3 Etapa de ultrafiltración

En la Figura 38 se muestra la evolución de la permeabilidad, el flujo y la PTM durante la etapa de UF a lo largo del pilotaje. Como era de esperar, se produjo una tendencia decreciente de los valores de permeabilidad durante el tratamiento debido a la deposición de materia tanto orgánica como inorgánica sobre la superficie de la membrana, lo que producía un aumento consecutivo, aunque paulatino, de la PTM.

El incremento de la PTM fue menos acusado gracias, principalmente, a la realización de limpiezas CIP diarias en el tanque de membrana. Por otro lado, aunque en ninguno de los casos se alcanzó la PTM máxima de trabajo en el BRM, las limpiezas químicas de recuperación se realizaron igualmente cada 3-4 meses como medida de prevención y recomendación del fabricante para evitar principalmente la aparición de una gran contribución de ensuciamiento irreversible que a la larga implicaría un cambio temprano de las membranas de UF. Por ello, en una aplicación industrial deberán programarse cada cierto tiempo este tipo de limpiezas, aunque no se alcancen valores muy altos de PTM, precisamente para evitar que las mismas no tengan efectividad pasado un determinado tiempo. Sin embargo, la frecuencia no será siempre la misma, sino que variará en función del tipo de agua a tratar y del lodo empleado para el tratamiento, así como de las condiciones de operación en cuanto a flujo y temperatura, principalmente. También habrá que tener en cuenta que no es recomendable exceder el número de limpiezas para no dañar la membrana, además de que esto implica reducir los tiempos de producción, con el consiguiente coste económico que esto supone.

Puede observarse en la Figura 38 que las limpiezas químicas consiguieron recuperar un porcentaje muy elevado de la permeabilidad, lo que demostró la presencia de una mayor contribución de ensuciamiento reversible, gracias a lo comentado previamente con respecto a la necesidad de realizar limpiezas químicas con cierta frecuencia. Por otro lado, tras realizar varios ensayos de filtrabilidad del lodo, se obtuvo que este presentaba cierta facilidad para ser filtrado, lo que supone una importante ventaja para procesos de producción a gran escala. Aunque esta característica es dependiente de la naturaleza del lodo, puede producirse cierta pérdida de filtrabilidad cuando se trabaja con edades de lodo elevadas, por ello de que tiene una alta importancia la necesidad de realizar purgas frecuentes en el reactor para controlar estos parámetros y favorecer tanto el proceso de UF como la propia degradación biológica.

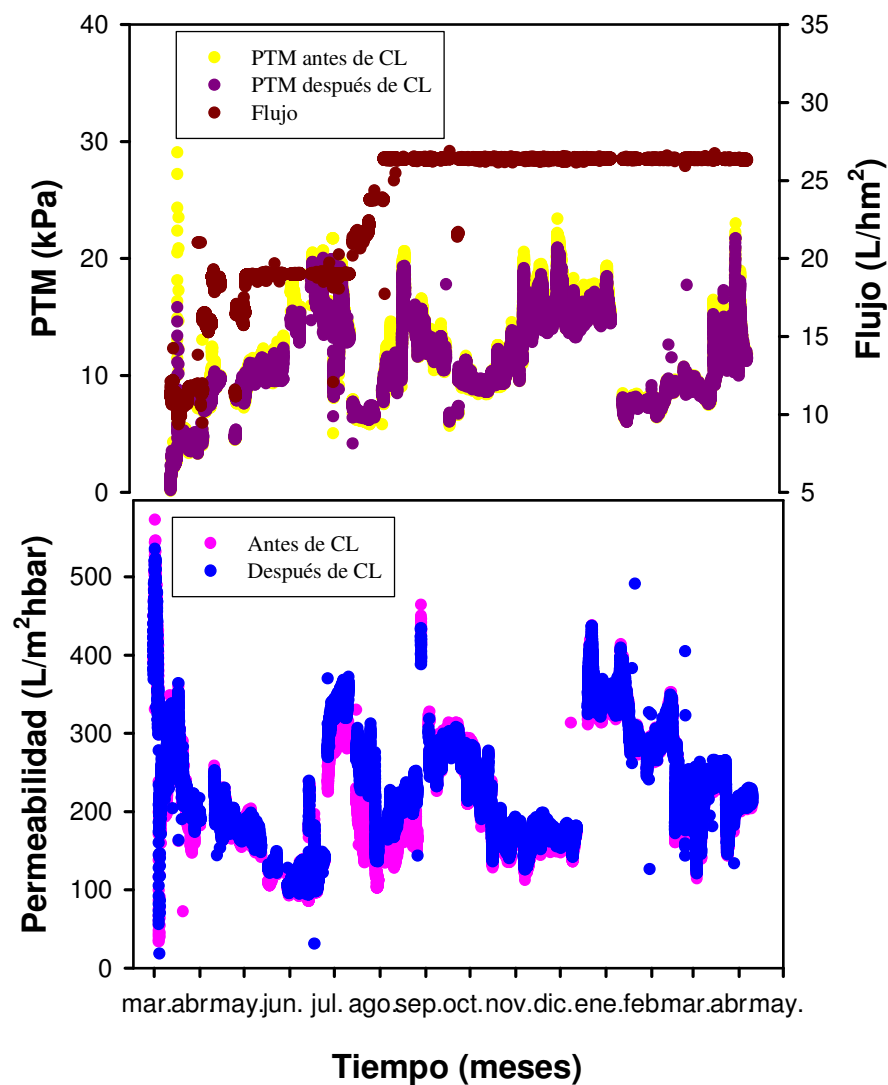


Figura 38. Evolución del flujo, la PTM y la permeabilidad en el BRM durante el pilotaje.

En general se observó una alta presencia de ensuciamiento orgánico durante el tratamiento, como era de esperar, aunque también existió una significativa contribución de ciertos compuestos inorgánicos procedentes del agua a tratar, ya que tras las limpiezas ácidas se registró una importante disminución de la PTM, lo que hace necesario realizar ambos tipos de limpiezas durante un tratamiento a escala industrial.

Aunque en general el proceso de UF dio muy buenos resultados, pudo observarse la alta influencia que tuvo en esta etapa el ratio de recirculación. Durante las dos primeras fases del pilotaje en las que se trabajó a bajas recirculaciones, pudo comprobarse cómo se produjo una importante acumulación de sólidos en el interior del tanque de membrana, con la consiguiente bajada de la permeabilidad que esto ocasionó. En la Figura 39 se muestra una imagen de la membrana cuando el tanque fue abierto para realizar una inspección general y llevar a cabo la limpieza química.



Figura 39. Imagen de la membrana de UF del BRM durante la inspección realizada.

Esta acumulación de sólidos era previsible teniendo en cuenta la elevada concentración de SSLM medidos durante las semanas previas a la inspección del tanque, la cual provocó incluso un completo bloqueo de muchas partes de la membrana que justificó la mayor PTM medida también durante este periodo. Si esta situación se extiende en el tiempo puede producir un total colapso de las membranas, requiriendo su sustitución inmediata, con el incremento de los costes que esto implicaría. Sin embargo, fue posible recuperar buena parte de la permeabilidad tras realizarse una limpieza química intensiva, alcanzándose valores cercanos a los obtenidos durante el inicio del pilotaje. Gracias a que el tiempo transcurrido en estas condiciones fue relativamente pequeño, no se produjeron daños irreversibles en las membranas, aunque sí se demostró que era necesario trabajar a valores de R superiores a 4 con objeto de evitar altas acumulaciones de sólidos en la membrana y un mayor número de limpiezas químicas que a la larga tendrían como efecto el acortamiento de la vida útil de las membranas o el colapsamiento completo de las mismas. La selección de esta variable en una aplicación industrial vendrá determinada por la optimización de los costes fijos y operacionales derivados de la instalación y consumo eléctrico de las bombas de recirculación en función del tipo de lodo empleado y del crecimiento de los SSLM.

8.2.4 Desmineralización por OI en dos pasos

8.2.4.1 Calidad del permeado

Durante todo el tratamiento de desmineralización se obtuvo un permeado con una conductividad inferior a los $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, alcanzándose así la calidad requerida para la reutilización del efluente en la etapa de polimerización de la resina (Figura 40), incluso cuando se trabajó a mayores porcentajes de recuperación en la tercera y cuarta fase del pilotaje.

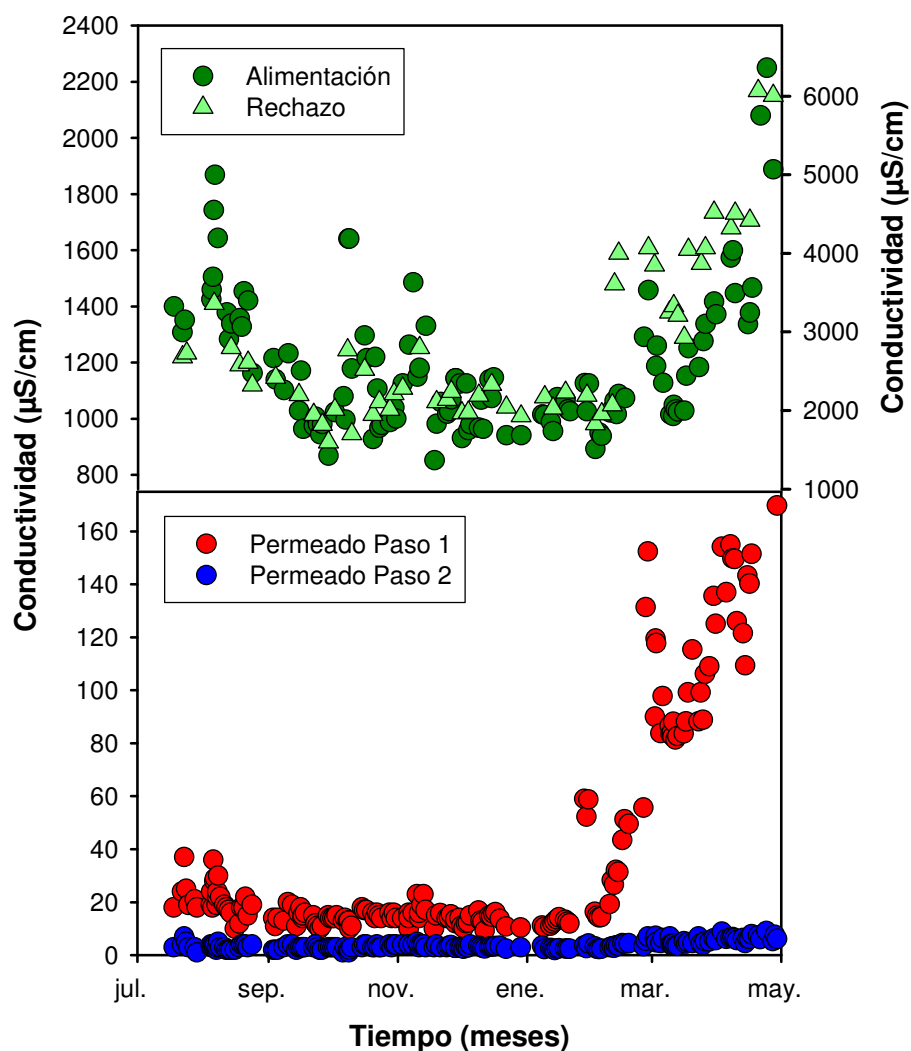


Figura 40. Evolución de la conductividad durante el pilotaje de la OI.

Como era de esperar, la recirculación del rechazo del primer paso a la alimentación tuvo una mayor influencia en la conductividad del permeado del primer paso, con aumentos de los valores de conductividad de los 15-25 $\mu\text{S/cm}$ a los 200 S/cm . Por otro lado, se registró también una mayor conductividad en el agua de alimentación a la OI, originada por las características cambiantes del propio efluente de PVC, que también contribuyó en esta mayor conductividad a la salida del permeado y, por consiguiente, a un incremento de la conductividad del rechazo. Aun así, el contenido de cloruros en el rechazo se mantuvo inferior al límite fijado para descarga de efluentes en el complejo industrial ($\text{Cl}^- \leq 35 \text{ g/L}$).

Por su parte, el segundo paso estuvo menos influenciado por este aumento de conductividad gracias a la alta calidad de la alimentación, obteniéndose siempre un permeado de muy bajas conductividades (inferiores a los 10 $\mu\text{S/cm}$). En cuanto a los valores de pH, estos estuvieron dentro del rango 5,5-6,5, los cuales concuerdan con los valores típicos del agua

desmineralizada empleada para polimerizar. Por ello, no fue necesario realizar ningún ajuste de pH posterior al tratamiento.

El contenido de NT y nitratos en el permeado se vio incrementado como resultado de la recirculación del rechazo a la alimentación de la OI, aunque estuvo más influenciado, como era de esperar, por el desarrollo del tratamiento biológico en el BRM. Trabajando en condiciones aerobias estos valores se vieron incrementados ante la ausencia de etapa de desnitrificación (Figura 41), aunque los valores finales estuvieron en concordancia con los límites de vertido impuestos para este caso. En cuanto a la calidad requerida para llevar a cabo la polimerización de PVC, no existe una especificación concerniente al contenido de nitratos y nitrógeno en el agua a emplear, por lo que a efectos de recuperación de agua no sería necesario disponer de etapa de desnitrificación en el tratamiento si esta aplicación se realizara en el lugar de estudio, estando sujeta a las regulaciones específicas para el vertido del efluente del lugar de aplicación en otros casos.

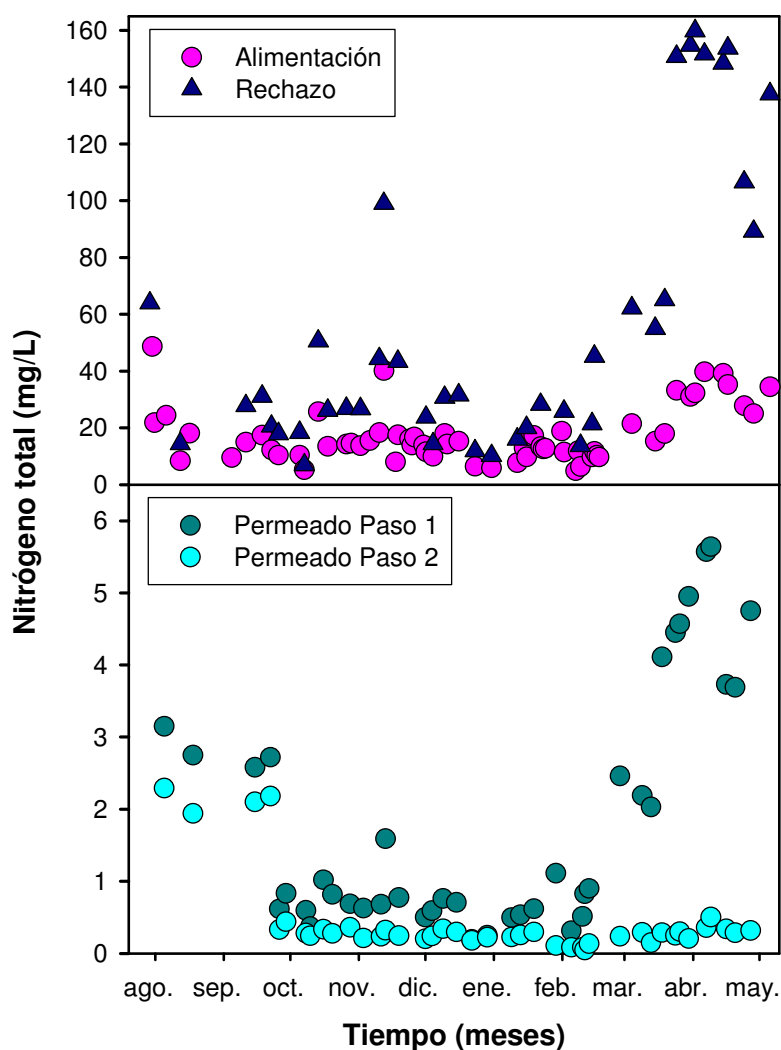


Figura 41. Concentración de nitrógeno total durante el pilotaje de la OI.

Como se ha explicado previamente y a consecuencia de ciertos problemas técnicos e inestabilidades, en ocasiones se encontraban determinadas cantidades de amonio en la alimentación a la OI. Sin embargo, los valores de este ión medidos a la salida se encontraron siempre por debajo de los 0,5 mg/L (Tabla 14), lo que permitiría asegurar un permeado de alta calidad en una aplicación real en caso de que el tratamiento de nitrificación en el BRM no fuera del todo eficaz. Sin embargo, se debe tener en cuenta que se trataba de cantidades pequeñas, y que es más beneficioso eliminar este compuesto durante el tratamiento biológico para evitar una alta concentración del mismo en el rechazo, ya que podrían superarse los valores de vertido según la legislación vigente.

Tabla 14. Valores medios del permeado del tratamiento combinado BRM+OI en dos pasos.

Parámetro	Valor (mg/L)	Parámetro	Valor (mg/L)	Parámetro	Valor (mg/L)	Parámetro	Valor (mg/L)
DQO	<2	SO ₄	<0,1	B	0,107	Mb	0,007
COT	0,937	Ca	0,205	Ba	<0,01	Ni	0,006
NT	0,345	Mg	0,057	Bi	0,031	Pb	0,097
N-NH ₄	0,264	Na	0,614	Cd	0,0008	Sb	<0,012
N-NO ₃	0,138	K	0,907	Co	0,009	Se	0,056
N-NO ₂	<0,001	Li	0,123	Cr	0,005	Si	0,308
Cl ⁻	0,711	Ag	0,002	Cu	0,008	Sn	0,028
PVA	<0,2	Al	0,026	Fe	0,03	Sr	0,017
PO ₄	<0,1	As	0,03	Mn	0,001	Zn	0,028

Respecto a la presencia de PVA en el efluente, solo en varias ocasiones se detectó cierta cantidad del polímero a la salida del BRM, aunque las membranas de OI lo rechazaron completamente en el permeado final. Tras estos episodios no se obtuvo una incidencia significativa en la membrana, manteniéndose unos valores de PTM y permeabilidad bastante estables, lo que se debió principalmente a que las cantidades de polímero presente habían sido muy pequeñas y el tiempo de exposición corto, pues ya se ha demostrado el impacto negativo que este compuesto tiene sobre las membranas de UF y OI (PUBLICACIÓN 1; Sun y col., 2016).

Como se muestra en la Figura 42, la concentración de COT medida en el permeado de la OI estuvo siempre dentro de la especificación requerida para la reutilización del efluente. Incluso durante los periodos de mayores eficiencias de eliminación durante el tratamiento biológico, se obtuvo un permeado a la salida del BRM que ya cumplía con la especificación fijada antes del tratamiento de desmineralización. Tras la OI, por otro lado, se obtuvieron unos valores de DQO por debajo de los límites de detección.

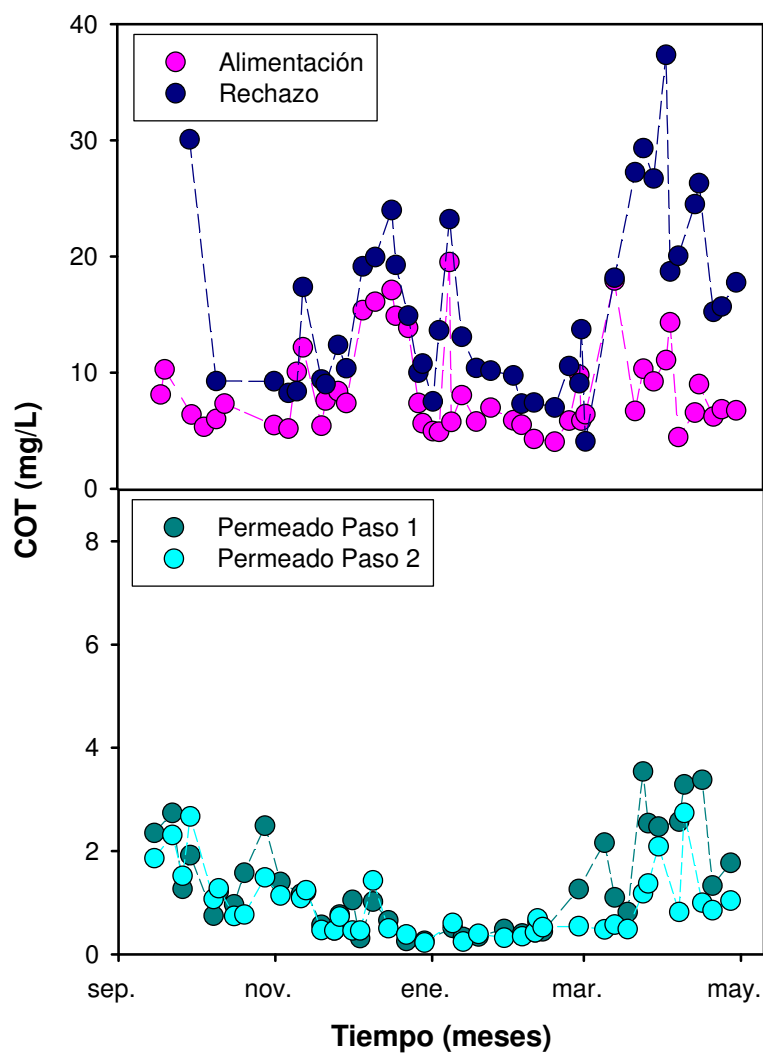


Figura 42. Evolución del COT durante el pilotaje de la OI.

8.2.4.2 Funcionamiento de las membranas de OI

Las membranas de OI mostraron un buen funcionamiento durante todo el tratamiento, con valores de permeabilidad bastante estables (Figura 43). Con objeto de mantener estos valores se realizaron choques de biocida no oxidante durante los periodos de parada del BRM, de manera que las membranas se mantuvieran en las mejores condiciones posibles.

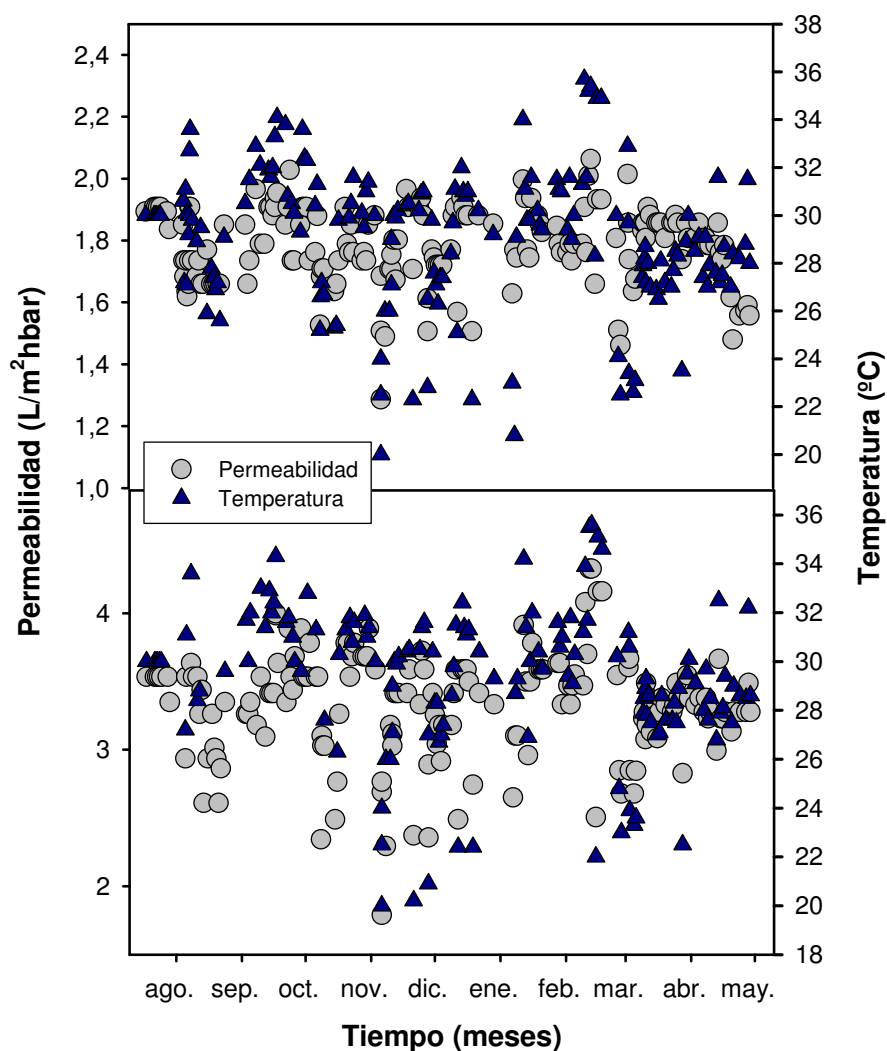


Figura 43. Evolución de la permeabilidad y la temperatura durante el pilotaje de la OI.

Como era de esperar, la temperatura tuvo una influencia significativa en los valores de permeabilidad, ya que durante los periodos que se trabajó a temperaturas inferiores a los $25^{\circ}C$ se apreció una notable disminución de esta variable. Como una mayor bajada de temperatura en el intercambiador de calor también implica unos mayores costes energéticos derivados de esta etapa previa al tratamiento biológico, resulta por tanto más beneficioso trabajar a mayores temperaturas, lo que beneficia tanto a la etapa de filtración como al tratamiento biológico, siempre manteniendo como máximo valores de entre $30-35^{\circ}C$ para evitar un efecto contraproducente en la biología y una mayor generación de ensuciamiento biológico en las membranas de OI. Este último efecto pudo comprobarse durante el pilotaje al apreciarse en diversas zonas del piloto una proliferación de algas por efecto de la luz solar, la temperatura y los periodos de parada del BRM, como el que se vio en los microfiltros de seguridad instalados antes de los módulos de OI (Figura 44), ya que la calidad del permeado en términos de DBO_5 , principalmente, fue bastante buena teniendo en cuenta los resultados mostrados previamente. Aun así, no fue necesario realizar ninguna limpieza química de las membranas durante todo el pilotaje, ya que el tiempo de tratamiento, por otro lado, fue relativamente

corto.

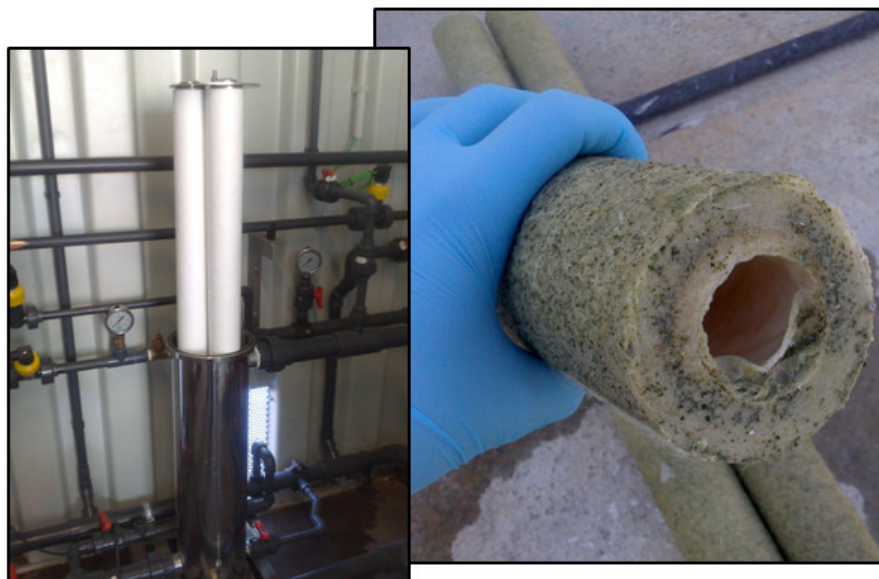


Figura 44. Imagen de los microfiltros de seguridad de la OI antes y después del pilotaje.

De forma general las limpiezas de las membranas de OI suelen realizarse por dos razones, o bien porque no se alcanza la calidad del agua final requerida, ya que con el tiempo se produce una disminución del rechazo de sales en el sistema y la calidad del permeado puede reducirse por debajo de las especificaciones; o bien porque se produce una disminución acusada del flujo normalizado del sistema, considerándose una bajada significativa valores de flujo a partir de un 10% inferiores a los valores iniciales de operación. Gracias a que la calidad del influente a la OI era elevada, al provenir de un pre-tratamiento de UF en el BRM, pudieron mantenerse estos valores de permeabilidad. Es importante, por tanto, contar con tratamientos previos efectivos que alarguen la vida útil de las membranas de OI y permitan disminuir el número de limpiezas químicas requeridas.

En una aplicación industrial de este tratamiento, la calidad del efluente tendrá prioridad por encima de otras variables, ya que será la que condicionará la calidad final de las resinas de PVC. Por ello, la periodicidad de las limpiezas químicas y de los cambios de membrana requeridos será principalmente dependiente de la calidad del efluente obtenido. Si esta calidad se mantiene en el tiempo, y considerando que se trabaje a valores fijos de caudal, se observará una disminución de la permeabilidad por incremento de la PTM debido al ensuciamiento de la membrana, tanto por incrustación de sales, como por ensuciamiento biológico. En esta situación primará la operación en las condiciones lo más óptimas posibles dentro del BRM para disminuir al máximo el contenido de sólidos en suspensión y materia orgánica que llega a la OI, con lo cual podrán mantenerse durante más tiempo los valores de permeabilidad. En cuanto a la precipitación de sales en las membranas, deberá optimizarse la dosificación de antiincrustante y fijar los porcentajes de recuperación de manera que se asegure siempre una calidad óptima del efluente, pero sin forzar excesivamente la filtración a través de las membranas para atrasar en lo posible las sustituciones requeridas.

8.2.5 Empleo de agua regenerada para la obtención de resinas de PVC a escala piloto

Como se muestra en la Tabla 15, el uso de agua regenerada tras el tratamiento del efluente de PVC mediante la combinación de BRM+OI en dos pasos permitió la obtención de dos tipos de resinas de PVC (A y B) de una calidad comparable a las obtenidas empleando agua desmineralizada estándar, en base a las principales propiedades físicas que se miden para la evaluación de la calidad. Esto demuestra la viabilidad técnica de regenerar el efluente del proceso de producción de PVC y de su reutilización como agua de alimentación en la unidad de polimerización de la resina. Aun así, sería necesario evaluar la calidad del PVC obtenido en el complejo industrial a lo largo del tiempo para determinar si la sustitución de agua desmineralizada estándar por agua regenerada puede tener algún efecto en la calidad de las resinas que no puede ser visto en ensayos puntuales a escala piloto.

Tabla 15. Calidad de las resinas de PVC obtenidas con agua regenerada

	Agua de alimentación	Densidad (g/mL)	Porosidad (%)	Color (WI)	Granulometría, d50 (µm)
Resina A	Desmineralizada estándar	0,559 + 0,071	17,5 + 1,9	69,5 + 0,99	160,5 + 2,1
	Regenerada (BRM+OI)	0,561 + 0,004	18,2 + 0,28	71,2 + 2,1	163,0 + 2,8
Resina B	Desmineralizada estándar	0,531 + 0,006	20,35 + 0,35	70,85 + 0,92	119,0 + 4,2
	Regenerada (BRM+OI)	0,532 + 0,002	20,35 + 0,21	71,3 + 0,57	120,5 + 0,7

9 EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LA APLICACIÓN INDUSTRIAL DE UN TRATAMIENTO COMBINADO DE BRM+OI EN DOS PASOS

9.1 Consideraciones para el diseño de la instalación industrial

Una vez demostrada la viabilidad técnica del tratamiento propuesto para reducir el consumo de agua mediante los ensayos de laboratorio y el estudio piloto realizado en la propia instalación industrial, el siguiente paso es evaluar la viabilidad económica de la alternativa propuesta. Para ello, se realizó un estudio económico en el que se tuvieron en cuenta los datos obtenidos durante el pilotaje y ciertas consideraciones que se detallarán más adelante, con el fin último de calcular la rentabilidad del proyecto de acuerdo a los valores del VAN (Valor Actual Neto) y al tiempo de recuperación de la inversión.

Con objeto de calcular estos valores y de estimar los costes variables de la instalación industrial, se realizó una simulación tomando como partida las variables recogidas en la Tabla 16, con sus correspondientes valores estimados. Así mismo, se consideraron también las siguientes variables: un índice de precios al consumo del 2% (objetivo del Banco Central Europeo); una depreciación de 15 años (teniendo en cuenta la recomendación de una empresa constructora de BRM, AEMA) usando el método de depreciación lineal para la estimación del tiempo de recuperación de la inversión; un coste energético de entre 70 y 80 €/MWh, considerado como valor medio de INOVYN Spain para el año 2015; un coste de producción de agua de alimentación desmineralizada entre 1-2 €/m³; un coste de 35-55 €/h por persona/mes; y una producción total de 290 kt/año de PVC en la fábrica.

Tabla 16. Consumos específicos tomados de los datos del pilotaje para llevar a cabo la estimación del proyecto industrial.

Variable	Consumo específico (mg/L)
Nutrientes BRM	3,1
Antiespumante BRM	8,3
NaOH BRM	167
AC BRM	3,9
NaOCl BRM	8,8
HCl BRM	0,8
Antiincrustante OI	5
Biocida OI	25
Ácido de limpieza OI	0,4
Base de limpieza OI	0,6
Surfactante OI	0,3

De acuerdo a los resultados obtenidos en el pilotaje, la instalación industrial constaría de un BRM constituido por un solo tanque biológico con separación de zonas aerobia/anóxica para llevar a cabo las etapas de nitrificación/desnitrificación con un TRH de al menos 6 horas y una edad de lodo recomendada de entre 15-20 días (Judd, 2006); un contenido en SSLM de entre 8 y 10 mg/L y un flujo óptimo de 22–26 LMH, con un ratio de recirculación entre 4 y 6. Se instalarían dosificaciones de fosfato, antiespumante e hidróxido sódico para control del tratamiento biológico en continuo, así como dosificaciones de NaOCl, AC y HCl para las limpiezas químicas y las limpiezas CIP. Por su parte, la instalación de la OI en dos pasos dispondría de una dosificación continua de antiincrustante para control de la incrustación en el primer paso y de biocida no oxidante para la realización de choques puntuales en las membranas para control del ensuciamiento biológico, además de diversos productos químicos para las limpiezas ácidas y básicas que fuesen requeridas, fijándose la recuperación global dentro del rango 60-75% y llevándose a cabo una recirculación total del rechazo del segundo paso a la alimentación. El rechazo final de esta ósmosis sería vertido junto con el resto de efluentes de la fábrica puesto que el efluente final cumple con las especificaciones de vertido.

9.2 Costes fijos

Tomando como referencia las ofertas recibidas de diferentes suministradores, la inversión inicial de la instalación ascendería a un valor de 1,5 M€ más 1M€ para la instalación y puesta en marcha, incluyéndose en este coste la adecuación y preparación del terreno para la instalación, todas las conexiones requeridas para su puesta en marcha, suministro de los distintos requerimientos y toda la instrumentación, valvulería, tuberías y membranas requeridas.

9.3 Costes variables

Dentro de los costes de operación se incluyen los costes por consumo energético, los costes de personal (un técnico de mantenimiento y un técnico de laboratorio), los costes de explotación (basados en las estimaciones de la Tabla 16) y los costes de reposición de los

materiales fungibles de la planta durante la operación normal de funcionamiento. De acuerdo a la simulación realizada, se obtienen unos costes de operación totales que ascienden a 0,445 M€/año, de los cuales un 34% corresponden a costes fijos (0,153 M€/año) y un 66% a costes variables (0,292 M€/año). Considerando los gastos operativos específicos, se obtiene un coste final de 0,69 €/m³, del cual 0,24 €/m³ corresponden a costes fijos y 0,45 €/m³ a costes variables.

9.4 Tiempo de recuperación de la inversión

Con objeto de calcular el tiempo de recuperación de la inversión se ha tenido en cuenta que el tiempo de construcción y puesta en marcha de la instalación sería de 1 año, con un tiempo de depreciación de 15 años y una inflación del 2%, tomando como punto de partida el año 2015. Los cálculos realizados se resumen en la Tabla 17.

Tabla 17. Estimación del VAN (k€) basado en el estudio realizado en INOVYN España.

	2015	2016	2017	2018	2019
Inversión	2550	0	0	0	0
Costes	0	463	472	481	491
Depreciación	0	173	177	180	184
Beneficios	0	1266	1291	1317	1344
VAN	-2550	-1920	-1278	-622	46

Según estas estimaciones se obtiene que el tiempo de recuperación de la inversión es de 5 años, momento en el cual el VAN presenta un valor positivo para una inversión inicial de 2,5 M€. Tomando este dato como punto de partida, se estimó el tiempo de recuperación de la inversión para diferentes caudales de tratamiento, cuyo resultado se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18. Estimación del tiempo de recuperación de la inversión en función del caudal de tratamiento.

Caudal de tratamiento (m³/h)	Tiempo recuperación de la inversión (años)
5	No rentable
50	15
75	7
100	5

Por otro lado, la Tabla 19 muestra una estimación de estos mismos valores en función del coste de producción del agua de alimentación desmineralizada (Tabla 19).

Tabla 19. Estimación del tiempo de recuperación de la inversión en función del coste de producción del agua de alimentación desmineralizada.

Coste agua desmineralizada (€/m³)	Tiempo recuperación de la inversión (años)
0,5	No rentable
1	23
1,5	7
2	4
2,5	4

Finalmente, se realizó una estimación del tiempo en el que se recuperaría la inversión del proyecto en función de una hipotética restricción de la producción de PVC en el complejo industrial por efecto de una posible sequía en la zona, situación que es cada vez más frecuente (Tabla 20): de esta estimación puede concluirse que una reducción del 36% en la producción de PVC debido a una restricción severa del consumo de agua fresca supondría una recuperación de la inversión de tan solo un mes; incluso una reducción en la producción de sólo un 3% supondría una recuperación de la inversión del proyecto en poco más de un año (13 meses). Teniendo en cuenta, además, de que en caso de que se quisiera incrementar la producción actual sería necesario un mayor consumo de agua, y que sería posible tener que disponer de agua de consumo humano debido a las restricciones existentes en los pozos adyacentes, el coste del agua desmineralizada empleada en el proceso se vería incrementado significativamente, haciendo más atractiva la alternativa de recuperación de agua.

Tabla 20. Estimación del tiempo de recuperación de la inversión expresado en meses en función de posibles restricciones en la producción ocasionadas por una sequía.

Restricción de la producción (%)	Recuperación de la inversión (meses)
36	1
25	2
15	3
10	4
5	8
3	13

Teniendo en cuenta la experiencia piloto desarrollada en este estudio, puede concluirse que son necesarios al menos 5 años de funcionamiento de la instalación para obtener beneficios globales, considerando exclusivamente la inversión inicial y los gastos operacionales teóricos, tiempo que en la actualidad supera los objetivos fijados para este tipo de industria. Sin embargo, también puede concluirse que, si se consideran otros factores de riesgo como una posible reducción en la producción por restricciones del consumo de agua de alimentación debido a posibles sequías, se reduciría drásticamente el tiempo de recuperación de la inversión. Lo mismo ocurre si se produjese un aumento del precio del agua desmineralizada. A este último respecto hay que destacar el hecho de que en aquellas empresas de producción de PVC en las que el coste de agua desmineralizada sea mayor de 1,5€/m³ y cuyo caudal de tratamiento sea también mayor de 50 m³/h, la puesta en marcha de este proyecto de

regeneración del efluente sería rentable. Por último, desde un punto de vista medioambiental, destacar que la puesta en marcha de este proyecto abriría la posibilidad de reducir la dependencia que este tipo de industria tiene en el consumo de agua, con todos los beneficios sociales que esto implicaría, lo que mejoraría en gran medida la imagen de la empresa, la cual espera obtener el certificado de uso sostenible del agua (EWS).

10 CONCLUSIONES

Del trabajo realizado en esta tesis doctoral se concluye que es posible técnica y económicamente regenerar el efluente de la etapa de polimerización del proceso de producción de PVC tras una etapa previa de clarificación con el fin último de emplearlo como agua de alimentación en la propia polimerización de la resina, lo que supone una reducción del consumo de agua en la fábrica de un 25%.

Tras el estudio de posibles tratamientos de regeneración de efluentes de PVC a escala de laboratorio se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El tratamiento de soluciones sintéticas de PVA con el BRM de laboratorio requirió un cierto tiempo de adaptación del lodo al polímero para alcanzar la degradación total del mismo, estando la eficiencia del proceso directamente influida por la continuidad en la alimentación y las variaciones de la carga orgánica de entrada. Así mismo, la temperatura jugó un papel importante en el tratamiento, ocasionando inhibición del lodo y bajas degradaciones de PVA por encima de los 40°C, por lo que será un parámetro a controlar en aplicaciones industriales.
- El tratamiento del efluente de PVC mediante la tecnología BRM a escala semi-piloto dio lugar a eficiencias de eliminación de PVA cercanas al 100% y eliminaciones de DQO y DBO₅ del orden del 90% y 95%, respectivamente, así como una completa eliminación de amonio, una vez el sistema alcanzó la estabilidad. Se requirió una cierta adaptación del lodo biológico y fue necesaria la adición de nutrientes y antiespumante para el control de espumas, así como un continuo control del pH para asegurar una correcta nitrificación. La generación de espumas vino ocasionada principalmente por la acumulación de PVA en el lodo debido a discontinuidades en la alimentación. Sin embargo, una vez se alcanzó la estabilidad, la biología no estuvo tan influenciada por los cambios en la alimentación, demostrando el sistema una gran robustez durante todo el estudio, incluso ante incrementos significativos de la carga de alimentación. Durante la etapa de UF se mantuvieron estables los valores de permeabilidad, consiguiéndose un alto porcentaje de recuperación tras las limpiezas químicas realizadas.

- El empleo de microesferas de hierro monovalente como catalizador de procesos foto-Fenton en combinación con peróxido de hidrógeno permitió eliminar completamente el PVA presente en el efluente de PVC en tan sólo 5 minutos de tratamiento con luz UV, mientras que este tiempo se vio incrementado hasta los 150 minutos en el caso de emplear luz solar. La eliminación de DQO y COT, por otro lado, fue superior al 86% y 84%, respectivamente, en el primer caso, mientras que estos valores disminuyeron a porcentajes del 22% y 10% empleando luz solar, tras 50 minutos de tratamiento y con un ratio de $H_2O_2/Fe^0=60$. Ninguno de los tratamientos originó lodos de hierro en el agua, ni fue necesario realizar ajustes de pH antes o después de los mismos.
- Aunque tanto la tecnología BRM como los procesos foto-Fenton permitieron eliminar completamente el PVA presente en el efluente de PVC y reducir la carga orgánica del mismo, se decidió continuar el estudio con la primera tecnología al disponerse de una mayor información y estar más aplicada industrialmente.
- El tratamiento del efluente del BRM mediante OI en dos pasos y combinación de OI y resinas de intercambio iónico dio como resultado un permeado con las características requeridas para su empleo en la polimerización de PVC, esto es, una conductividad inferior a 10 $\mu S/cm$, un contenido de Al inferior a 0,1 mg/L y un valor de COT inferior a 10 mg/L. Durante los ensayos de OI, las membranas de poliamida fueron las que produjeron un permeado de mayor calidad, con valores de permeabilidad bastante estables durante los ensayos de ensuciamiento realizados. Debido a las mayores ventajas técnicas que presenta la OI en comparación con las resinas de intercambio iónico respecto al consumo de productos químicos, valvulería y necesidades de personal de mantenimiento, se seleccionó finalmente la primera tecnología como post-tratamiento a la tecnología BRM. El agua regenerada obtenida de esta combinación se empleó como agua de alimentación para polimerizar PVC a escala de laboratorio en la preparación de la suspensión del VCM, obteniéndose unas resinas de color, densidad, porosidad y granulometría similares a las que poseen aquellas que se obtienen en la instalación industrial. De esta manera, quedó validada la reutilización del efluente de PVC en la etapa de polimerización de la resina a escala de laboratorio.

A partir de las conclusiones obtenidas de la experimentación a escala de laboratorio, se diseñaron los equipos y condiciones de operación seleccionados para el tratamiento piloto del efluente, cuya viabilidad técnica y económica también ha sido demostrada:

- Fue necesario un tiempo de adaptación del lodo de aproximadamente un mes para obtener una eliminación de PVA cercana al 100% empleando un lodo no aclimatado a este compuesto, con porcentajes de eliminación de DQO, COT y DBO_5 dentro de los intervalos 85-95%, 95-100% y 85-90%, respectivamente, una vez el sistema alcanzó la estabilidad. La degradación de PVA fue menos dependiente de las condiciones de operación y características de la alimentación al compararla con la eliminación de DQO y COT, valores influenciados principalmente por la presencia de sólidos en la alimentación. Estos sólidos,

principalmente partículas de PVC procedentes del tratamiento físico-químico, producían cierta inhibición en el lodo biológico y daban lugar a la generación de espumas, especialmente durante los primeros meses del tratamiento. Una vez el sistema trabajó de forma estable por un largo periodo de tiempo, los cambios en la alimentación o la discontinuidad en la misma como consecuencia de problemas en planta o de tipo mecánico/eléctrico en la propia planta piloto no ejercieron una influencia tan importante en la biología, demostrándose de nuevo la robustez del tratamiento.

- Con un correcto ajuste del pH y una concentración adecuada de OD en el lodo fue posible obtener una nitrificación completa del influente. Trabajando en condiciones anóxicas/aerobias a valores de R de 6, la eliminación de nitrógeno alcanzó valores superiores al 80%, mientras que este porcentaje decreció a valores dentro del intervalo 20-30% empleando un valor de R de 3. Por último, trabajando en condiciones aerobias sin etapa de desnitrificación, estos porcentajes se encontraron en torno al 10-20%. En todas las configuraciones estudiadas se consiguió producir un permeado de unas características adecuadas para ser posteriormente desmineralizado mediante una etapa de OI.
- En general se observó un buen comportamiento de las membranas de ultrafiltración durante todo el tiempo de estudio, con recuperaciones elevadas de los valores de permeabilidad tras las limpiezas químicas realizadas, requiriéndose un número pequeño de las mismas gracias a las limpiezas CIP realizadas diariamente en el equipo. Con objeto de evitar, por otro lado, una acumulación excesiva de sólidos en el interior de la membrana y, por consiguiente, una disminución significativa de los valores de permeabilidad, se hace necesario trabajar a un valor de R de al menos 4 para evitar estos episodios, que a la larga implicarían un incremento del número de limpiezas químicas en la membrana y un acortamiento de la vida útil de la misma.
- El permeado final obtenido de la desmineralización por OI en dos pasos del efluente del BRM cumplió las especificaciones mínimas para ser empleado como agua de alimentación en la polimerización de PVC, validándose su calidad en ensayos de producción del polímero en un reactor piloto al obtenerse unas resinas de calidad comparable a aquellas obtenidas en el complejo industrial.
- De la experimentación en planta piloto se han obtenido los consumos aproximados de productos químicos para un escalado industrial del tratamiento: sosa para el ajuste de pH en el reactor biológico; NaOCl, AC y HCl para las limpiezas de las membranas de UF; nutrientes en forma de fosfatos para el tratamiento biológico; y agentes de limpieza alcalino y ácido y biocida no oxidante además de antiincrustante para la operación en la OI. Teniendo en cuenta estos consumos y considerando una inversión inicial de 2,5 M€ para la instalación y puesta en marcha de los equipos, se obtiene un tiempo de recuperación de la inversión de 5 años para un caudal de tratamiento de 100 m³/h. Considerando, por otro lado, una supuesta restricción de la producción de un 3% como consecuencia de una sequía en la región del complejo industrial, el tiempo de recuperación de la inversión podría reducirse hasta los 13 meses, incrementando con ello la mayor viabilidad del tratamiento.

11 BIBLIOGRAFÍA

- Alexandratos S.D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from *Industrial and Engineering Chemistry Research*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 388-398.
- AlMubaddal F., AlRumaihi K., Ajbar A. Performance optimization of coagulation/flocculation in the treatment of wastewater from a polyvinyl chloride plant. *J. Hazard. Mater.* 15 (2009) 431–438.
- APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Whashington DC, 2005.
- Arévalo J., Ruíz L.M., Pérez J., Gómez M.A. Influence of operational variables on nitrogen removal in two full-scale MBR systems. *Desalination Water Treat.* 51 (2013) 4839-4846.
- Balyan U. y Sarkar B. Modeling of permeate flux decline during ultrafiltration of polyvinyl alcohol in a batch cell. *Desalination Water Treat.* 52 (2013) 7495-7506.
- Barreto-Rodrigues M., Silva F.T., Paiva T.C.B. Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater. *J.Hazard. Mater.* 165 (2009) 1224–1228.
- Barrios-Martínez A., Barbot, E., Marrot, B., Moulin, P., Roche N. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 288–296.
- Blanco L., Hermosilla D., Merayo N., Blanco A. Assessing the use of zero-valent iron microspheres to catalyze Fenton treatment processes. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 69 (2016) 54-60.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Kantor M., Göppert A., Lei L., Yue P.L., Braun A.M. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 257–262.

- Brik M., Schoeberl P., Chamam B., Braun R., Fuchs W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochem.* 41 (2006) 1751–1757.
- Chandrasekara N.P.G.N., Pashley R.M. Study of a new process for the efficient regeneration of ion exchange resins. *Desalination* 357 (2015) 131–139.
- Chiellini E., Corti A., Solaro R. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. *Polym. Degrad. Stabil.* 64 (1999) 305–312.
- Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Solar R. Biodegradation of poly (vinylalcohol) based materials. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 963–1014.
- Chillón Arias M.F., Valero i Bru L., Prats Rico D., Varó Galvañ P. Approximate cost of the elimination of boron in desalinated water by reverse osmosis and ion exchange resins. *Desalination* 273 (2011) 421–427.
- Chou W.-L., Wang C.-T., Huang K.-Y. Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation, *Desalination* 251 (2010) 12–19.
- Cicek N. A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Can. Biosyst. Eng.* 45 (2003) 6.37–6.49.
- Deliverable 8.1. European Union Seventh Framework Program, FP7/2007-2013.
- Dialynas E. y Diamadopoulos E. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. *238* (2009) 302–311.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 36 (2002) 1034–1042.
- European Commission, Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers, European Commission, Brussels, 2007.
- Finley J.H. Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1925.
- Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216 (2007) 1–76.
- Fu F. y Wang Q. J. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418.
- Fu F., Wang Q., Tang B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 17–22.
- Galil N.I. y Levinsky Y. Sustainable reclamation and reuse of industrial wastewater including membrane bioreactor technologies: case studies. *Desalination* 202 (2007) 411–417.
- Gander M., Jefferson B., Judd S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 119–130.
- Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D.H. The Chemistry of Water-Treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–352.

- Han S.-S., Bae T.-H., Jang G.-G., Tak T.-M. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochem.* 40 (2005) 2393–2400.
- Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 637–646.
- Howe K. *Membrane Treatment for Drinking Water and Reuse Applications. A compendium of Peer-Reviewed Papers*, 1st ed., American Water Works Association, Denver 2006.
- Hsu L.-J., Lee L.-T., Lin C.-C. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 698-705.
- Huang C.P., Dong C., Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future hazardous waste treatment. *Waste management* 13 (1993) 361-377.
- Huang K.Y., Wang C.-T., Chou W.-L., Shu C.-M. Removal of Polyvinyl Alcohol Using Photoelectrochemical Oxidation Processes Based on Hydrogen Peroxide Electrogeneration. *Int. J. Photoenergy* 2013 (2013) 1-9.
- Jönsson C. y Jönsson A.-S. J. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Membrane Sci.* 108 (1995) 79-87.
- Jorgensen T.C. y Weatherley L.R. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes *Water Res.* 37 (2003) 1723-1728.
- Judd S. *The MBR book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*; Elsevier: Oxford, 2006.
- Kabay N., Sarp S., Yuksel M., Arar O., Bryjak M. Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins. *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 1643–1650.
- Kang S.-F., Liao C.-H. Liao, Po S.-T. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere* 41 (2000) 1287-1294.
- Kavitha V. y Palanivelu K. Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes-A Comparative Study. *J. Environ. Sci. Heal. A* 38 (2003) 1215-1231.
- Khan E., Wirojanagud W., Sermsai N. Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1024–1034.
- Kim S.-M., Geissen S.-U., Vogelpohl G.A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 239-248.
- Kim D.-J., Lee D.I., Keller J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresource Technol.* 97 (2006) 459–468.
- Kumar M., Pei-Yun L., Fukusihma T., Whang L.M., Lin J.G. Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low C/N high-technology industrial wastewater by MBR. *Bioresour. Technol.* 113 (2012) 148–153.

- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- Lesinsky D., Fritz J., Braun R. Biological degradation of PVA/CH blends in terrestrial and aquatic conditions. *Bioresource Technol.* 96 (2005) 197–201.
- Li X.-Y., Chu H.P. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies. *Water Res.* 37 (2003) 4781–4791.
- Liang X., Zhu X., Butler E.C. Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water. *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 168–176.
- Lin S.H. y Lo C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31 (1997) 2050–2056.
- Lin S.H. y Lan W.J. Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects of membrane type and operating conditions. *Separ. Technol.* 5 (1995) 97–103.
- López-Ramírez J.A., Coello Oviedo M.D., Quiroga Alonso J.M. Comparative studies of reverse osmosis membranes for wastewater reclamation. *Desalination* 191 (2006) 137–147.
- Mezher T., Fath H., Abbas Z., Khaled A. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. *Desalination* 266 (2011) 263–273.
- Mori T., Sakimoto M., Kagi, T., Sakai T. Isolation and characterization of a strain of *Bacillus megaterium* that degrades poly(vinyl alcohol). *Biosci. Biotech. Bioch.* 60 (1996) 330–332.
- Norouzbahari S., Roostaazad R., Hesampour M. Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process. *Desalination* 238 (2009) 174–182.
- Oh S.-Y., Kim H.-W., Park J.-M., Park H.-S., Yoon C. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 346–351.
- Ordóñez R., Hermosilla D., San Pío I., Blanco A. Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill. *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 1694–1703.
- Ordóñez R., Hermosilla D., San Pío I., Blanco A. Evaluation of MF and UF as pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill: A practical experience. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 88–98.
- Plastics Europe, *Plastics – the Facts 2011*. (<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx>), 2013 (aceso 02.03.16).
- Peng W., Escobar I., White D. J. Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling—a model development study. *Membr. Sci.* 238 (2004) 33–46.
- Pobiner H. Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1423–1426.

- Prousek J., Palacková E., Priesolová S., Marková L., Alevová A. Fenton- and Fenton-Like AOPs for Wastewater Treatment: From Laboratory-To-Plant-Scale Application. *Separ. Sci. Technol.* 42 (2007) 1505–1520.
- Raghu C. y Basha A. J. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 324–330.
- Rengaraj S., Yeon K.-H., Moon S.-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 87 (2001) 273–287.
- Rongrong L., Xujie L., Qing T., Bo Y., Jihua C. The performance evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of PVA-containing desizing wastewater. *Desalination* 271 (2011) 287–294.
- Satyawali Y., Balakrishnana M. Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter. *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 278–286.
- Selcuk H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes Pigments* 64 (2005) 217–222.
- Shan J., Guan Y., Zheng Q., Han J., Liu Q., Pu Z. Application of urea/H₂O₂ activation-oxidation system in degradation of PVA and desizing of polyester/cotton fabric. *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 860–867.
- Shimao M. Biodegradation of plastics. *Curr. Opin. Biotechnol.* 12 (2001) 242–247.
- Schonberger H., Baumann A., Keller W. Study of microbial degradation of polyvinyl alcohol (PVA) in wastewater treatment plants. *Am. Dyest. Rep.* 86 (1997) 9–18.
- Son H.-S., Im J.-K., Zoh K.-D. A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe⁰) and UV light. *Water Res.* 43 (2009) 1457–1463.
- Sun Y., Hua X., Ge R., Guo A., Guo Z., Dong D., Sun W. Investigation on pretreatment of centrifugal mother liquid produced in the production of polyvinyl chloride by air-Fenton technique. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 5797–5805.
- Sun W., Chen J., Chen L., Wang J., Zhang Y. Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol. *Chemosphere* 155 (2016) 57–61.
- Tam L.S., Tang T.W., Lau G.N., Sharma K.R., Chen G.H. A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems. *Desalination* 202 (2007) 106–113.
- Tokiwa Y., Kawabata G., Jarerat A. A modified method for isolating poly(vinyl alcohol)-degrading bacteria and study of their degradation patterns. *Biotechnol. Lett.* 23 (2001) 1937–1941.
- Venkatesan A. y Wankat P.C. Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water. *Desalination* 271 (2011) 122–131.
- van der Zee M. Structure-biodegradability relationships of polymeric materials, Ph.D. Thesis, University Twente, The Netherlands, 1997.

- Von sperling M. y de Lemos Chernicharo C.A. Biological wastewater treatment in warm climate regions; IWA publishing: London, 2005.
- Won Y.-S-, Baek S.O., Tavakoli J. Wet Oxidation of Aqueous Polyvinyl Alcohol Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 60-66.
- Yang Q., Zhang, W., Zhang H., Li Y., Li C. Wastewater treatment by alkali bacteria and dynamics of microbial communities in two bioreactors. *Bioresource Technol.* 102 (2011) 3790–3798.
- Yang Q., Wang J., Wang H., Chen X., Ren S., Li X., Xu Y., Zhang H., Li X. Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment system. *Bioresource Technol.* 117 (2012) 155–163.
- Yu H., Gu G., Song L. The effect of fill mode on the performance of sequencing-batch reactors treating various wastewaters. *Bioresource Technol.* 58 (1996) 49-55.
- Yu-tang X., Shuang-shuang X., Zhi-hua L. Degradation of polyvinyl-alcohol wastewater by Fenton's reagent: Condition optimization and enhanced biodegradability. *J. Cent. South Univ. Technol.* 18 (2011) 96–100.
- Zhang S.J. y Yu H.Q. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Water Res.* 38 (2004) 309-316.
- Zhu Y.H., Wen X., Huang X. Characterization of membrane fouling in a microfiltration ceramic membrane system treating secondary effluent. *Desalination* 284 (2012) 324-331.

PUBLICACIONES ORIGINALES



PUBLICACIÓN I

L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro

“Assessment of the performance of membrane bioreactors applied to the treatment of industrial effluents containing polyvinyl alcohol”

Industrial & Engineering Chemistry Research, 54 (2015) 5442–5449

Assessment of the Performance of Membrane Bioreactors Applied to the Treatment of Industrial Effluents Containing Poly(vinyl alcohol)

Laura Blanco,[†] Daphne Hermosilla,[†] Ángeles Blanco,[†] Nathalie Swinnen,[‡] David Prieto,[§] and Carlos Negro^{*,†}

[†]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

[‡]Solvay, Research and Innovation, Environment Lab, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Brussels, Belgium

[§]SOLVIN Spain SL, Marie Curie 1, 08760 Martorell, Spain

ABSTRACT: To assess and to optimize the treatment of effluents containing poly(vinyl alcohol) (PVA) from a poly(vinyl chloride) (PVC) production site, two aerobic membrane bioreactors (MBR) were run in parallel. PVA and total organics degradation, pH, temperature, oxygen consumption, organic loading rate, hydraulic retention time, and macro- and micronutrients contents were measured and optimized. Total removal of PVA, total nitrification, > 90% chemical oxygen demand (COD) removal, and >95% biological oxygen demand (BOD₅) reduction were achieved from a mixed culture of microorganisms after an adequate adaptation period. In addition, different bacteria cultures were assessed and analyzed in order to study PVA biodegradation: γ -proteobacteria and α -proteobacteria were the main groups of PVA-degrading bacteria. Membranes showed a good performance during the trials. Furthermore, permeability was completely recovered by chemical cleaning. After the assessed MBR treatment, the effluent fulfills appropriate water quality requirements for its post-treatment in a desalination unit in order to be reused within the PVC production processes.

1. INTRODUCTION

Industrial water reclamation is receiving great attention in water scarcity regions driving the development and implementation of more sustainable processes.^{1–4} Moreover, this effort is needed to achieve the stringent water discharge requirements imposed by specific regulations. In this framework, poly(vinyl chloride) (PVC) production in water scarcity areas, such as the Mediterranean region subjected to intense summer drought episodes, may be compromised. To reuse the effluent in the PVC polymerization process, high quality water is required to avoid negative effects on quality and stability of the final resins. However, the presence of some nonbiodegradable and recalcitrant compounds can make the treatment of PVC production effluents difficult.

In PVC production poly(vinyl alcohol) (PVA) is used as a dispersing agent during the polymerization step. As a result, this compound is mostly found within the mother water coming from this industry (effluent from the reactor after separation of the PVC product by centrifugation) which is usually clarified in a physicochemical treatment. This effluent is characterized by neutral pH, low chemical oxygen demand (COD) values, high PVA/COD ratio, and almost no solids.

Additionally, PVA has been found to interfere in membrane separation processes producing fouling and foaming.^{5,6} In addition, other compounds found in the effluents from the PVC production, as ammonium, may also interfere during the reverse osmosis treatment contaminating the permeate by diffusion through the membranes making water reuse through ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) not adequate and/or economically feasible.

It is widely known that PVA appears as a biorecalcitrant compound due to its polymeric structure. Its biological oxygen

demand (BOD₅)/COD ratio tends to be lower than 0.01.⁷ As a consequence, conventional processes for wastewater containing PVA have frequently been based on chemical treatments instead of biological processes. However, they are costly due to the use of chemicals and may produce large amounts of solid wastes. Moreover, they may produce poor quality effluents.⁸

On the other hand, PVA may be removed, under certain conditions, by aerobic biological treatments,^{9–11} although a high PVA/COD ratio, low sludge age, low organic load concentration, and temporary influx could limit the PVA removal efficiency.^{10,12} In addition, low temperatures (below 18 °C) limit the treatment, while the increase of temperature, from 35 °C (aquatic conditions) to 58 °C (compost conditions), has been found to improve PVA removal efficiency.¹³ In this case, the improvement in biodegradability may be due to the partial hydrolysis of the PVA.¹⁴ On the other hand, PVA removal efficiencies lower than 20% were reported when using anaerobic treatments even when long time acclimatized sludge was used,¹² especially when the PVA load in the influent was very high.

There are several effluents in the industry, which are so-called high-strength wastewaters, that may cause several problems such as clogging, corrosion, scale formation, biological growth, or foaming in the pipelines and equipment, therefore requiring treatment, which may be challenging when aiming final discharge or reusing purposes.¹⁵ In this framework, the effectiveness of using membrane bioreactor (MBR)

Received: February 26, 2015

Revised: April 27, 2015

Accepted: May 6, 2015

Published: May 6, 2015

technology for treating this type of effluents is well-known.^{16–18} This system, which combines a conventional activated sludge process (ASP) coupled with a membrane separation, could produce a clarified and almost disinfected effluent which can feed the RO units without installing additional pretreatment processes in between.^{19,20} Moreover, a small footprint, less sludge production, and superior effluent quality could be achieved compared to conventional activated sludge,^{21,22} allowing direct effluent reuse in several situations.²³

Therefore, in this manuscript, the performance of two MBRs working in parallel (one at lab scale treating synthetic wastewater and the other at small-pilot scale treating real wastewater from a PVC plant) during their start-up and optimization of operational parameters (pH, temperature, oxygen, F/M ratio, PVA/COD ratio, nitrification, nutrients, and bacteria cultures) was assessed. Membrane behavior during the treatment was also evaluated. Furthermore, different bottlenecks were identified and evaluated during the trials with a view focused on the development of feasible and novel real application at full scale. Finally, effluent quality was also assessed in view of its recycling as process water for the polymerization process after a demineralization post-treatment.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Material and Analytical Methods. PVA powder was supplied by Kuraray Specialties Europe (Frankfurt, Germany). PVA solutions were prepared dissolving the powder in Milli Q grade water mixing rapidly with a magnetic stirrer while heating at 40–45 °C. PVA characteristics are the following: volatile matter, ≤ 5.0 w/w %; viscosity, 6.0 ± 1.0 mPa·s (4% solution in water at 20 °C); degree of hydrolysis, 72.5 ± 1.0 mol %; ash (Na_2O) ≤ 1.0 w/w %. Micronutrients were used as received from Omex (Norfolk, United Kingdom). Nutrients and other chemicals were supplied by MERCK Darmstadt Chemical Company (Darmstadt, Germany) and PANREAC S.A. (Barcelona, Spain).

Sample preservation and all analyses were performed according to the standard methods for the examination of water and wastewaters.²⁴ COD was measured by the standardized colorimetric method using an Aquamate spectrophotometer (Thermo Scientific AQA 091801, Waltham, USA). The concentration of PVA was measured by spectrophotometric analysis after addition of boric acid and iodine solutions according to the procedure described by Finley.²⁵ Total suspended solids (TSS), nitrogen, ammonia, and phosphorus were measured according to American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.²⁴ The measurement of BOD_5 (20 °C, 5 days) was performed using the PolySeed seed inoculum according to the standard methods.²⁴

Phylogenetic study was done after incubating 1 g of each sample with 9 mL of fixative solution (PBS, 0.5% Tween 20, 2% formaldehyde) during 90 min. Cells were isolated from inorganic compounds by centrifuging in the nonionic medium Optiprep (Nycomed, Oslo, Noruega). A total of 100 μL of the supernatant was then filtered using polycarbonate membranes (Millipore, Isopore membrane filters 0.2 μm GTTP). Afterward, these filters were dried and frozen at -20 °C. Fluorescent in situ hybridization (FISH) was used to detect and localize specific bacteria by using different oligonucleotide probes marked with fluorochrome Cy3: ARCH915 (Archaea domain), EUB338I–III (Bacteria domain), ALF1B (α -proteobacteria), BET42a (β -proteobacteria), GAM42a (γ -proteobacteria),

HGC69A (high G+C Gram positive bacteria), CF319a (Cytophaga Flavobacterium phylum group CFB), LGC354a (low G+C Gram positive bacteria), EPS710 (ϵ -bacteria) and SRB385 (sulfate-reducing δ -proteobacteria). Hybridization dilution buffers (5 M NaCl; 1 M Tris-HCl; 10% sodium dodecyl sulfate) were prepared adding different amounts of formamide according to each probe, and mix-EUB338I–III marked with fluorochrome FAM for measuring the percentage of the cells detected with the bacterial probe set. Filters were cut (0.15 cm^2) and placed on a microscope slide with their own buffer, keeping them at 46 °C during 90 min and washing them three times during 10 min at 48 °C. 4',6-Diamidino-2-phenylindole (DAPI) was used in order to fix the filters for microscopy analysis, which was performed using a confocal laser scanning microscopy (Leica TCS SP2, Sweden). The probe marked with fluorochrome FAM was excited with Ar laser at 488 nm, and fluorescence was detected using a 515/30 BP filter. Probes marked with fluorochrome Cy3 were excited with a He–Ne laser at 543 nm measuring fluorescence by 515/30 BP filters.

2.2. Experimental Procedures. **2.2.1. Lab Scale MBR.** An aerobic bioreactor prototype from Armfield (Armfield Limited, Ringwood, England) with a total effective volume of 10 L and fit in with a plane high density polyethylene membrane (microfiltration) was used during the laboratory trials. The mean pore size of the membrane was 50–70 μm , with a total area of 0.106 m^2 . The average applied flux during the trials was 5.6 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (LMH). Filtration was continuously driven at atmospheric pressure; hence, relaxation or backpulse cycles were not performed along the treatment. Aeration was provided by four aerator placed in the bottom of the reactor. pH, dissolved oxygen, and temperature sensors were placed in the equipment. A heating element was fitted through the lid of the reactor, and a heated section was situated at the base of the reactor in order to set the working temperature. Different temperatures (from 25 to 45 °C) were tested to assess the bacteria behavior. The lab scale MBR started up with 8 L of returned activated sludge collected from a wastewater treatment plant installed in a paper mill producing recycled paper, and it was fed with synthetic water containing nutrients and PVA. This sludge was selected because PVA may be present in the process water of recycled paper mills; hence, it is possible to have adapted bacteria in the aerobic biological sludge of their effluent treatment plants.

Synthetic wastewater was loaded at an initial ratio of 0.1 kg COD·kg MLSS⁻¹·day⁻¹ and HRT was set at 14 h. The synthetic solution containing glucose, peptone, yeast, KH_2PO_4 , and several micronutrients was prepared with a total COD of 200 ± 20 mg L^{-1} , and PVA was added gradually (from 0 to 60 mg L^{-1}) with the purpose of acclimatizing the sludge. These COD and PVA values were selected taking into account the average values of real effluents from PVC plants (Table 1). Initially, glucose, peptone, and yeast were added in a 100/41/30 concentration ratio (expressed in mg L^{-1}) aiming to ensure an overall COD/N concentration ratio of 200/5. Once PVA was gradually added, the glucose concentration was reduced to achieve a final feed solution with COD = 200 mg L^{-1} . On the other hand, KH_2PO_4 was added according to a concentration ratio of COD/P = 200/1 (expressed in mg L^{-1}). Different micronutrients were supplied: calcium chloride, ferric chloride, and magnesium sulfate.

Because of the difficult stabilization of the sludge observed during the experiment, adapted sludge from a wastewater

Table 1. Average Characteristics of the Real PVC Production Effluent Used for Feeding the Small-Pilot MBR

parameter	value
pH	8.0 ± 0.8
conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1263 ± 267
PVA (mg L^{-1})	72 ± 26
COD ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	300 ± 124
BOD ₅ ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	98 ± 10
PO ₄ -P (mg L^{-1})	±0.1
total nitrogen (mg L^{-1})	29 ± 6
NH ₄ ⁺ -N (mg L^{-1})	26 ± 7

treatment plant installed in a PVC plant was added to improve the process. During the trials pH, temperature, conductivity, dissolved oxygen, PVA, COD, BOD₅, mixed liquor suspended solids (MLSS), mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS), total nitrogen, ammonium, and phosphate were measured between twice and five times a week.

2.2.2. Small-Pilot Scale MBR. A small-pilot scale MBR ZeeWeed-10 from Zenon system (GE, Connecticut, USA) with an outside/in ultrafiltration hollow fiber membrane was used for the trials. The membrane module, with a mean pore size of 0.04 μm , had an effective filtration area of 0.93 m². The equipment consisted of two units with a total effective volume of 70 L, the biological unit (40 L) and the filtration unit (30 L). Feed was introduced in the biological tank, whereas permeate was obtained from the second tank by developing a negative pressure (vacuum) in the membrane. Sludge was continuously recirculated from the membrane to the biological tank at a flow of 7.5 L h⁻¹. The small-pilot MBR was started up one month after beginning the trials with the laboratory scale MBR, and it was running almost nine months. Operation consisted of 300 s ultrafiltration and 20 s backwashing cycles. Average instantaneous LMH values for both ultrafiltration and backwashing cycles were 20.7 and 27.2 LMH, respectively. Ultrafiltration was stopped during the filling of the biological tank with the PVC effluent until the set point level was reached. Therefore, the average flux after the adaptation period was 5.4 LMH.

This MBR was fed with real wastewater from a PVC plant. Influent was delivered in 1 m³ containers when needed. Average values are shown in Table 1. As real wastewater did not have enough phosphorus for the biological process (according to the ratio COD/N/P = 200/5/1), potassium dihydrogen phosphate was used as a source of phosphorus during the trials, whereas nitrogen was completely provided by the wastewater. Moreover, several micronutrients were also needed, so a commercial micronutrient solution (Nutromex TEA 310, from Omex) was daily added in the MBR according to the COD load (250 mL/tCOD).

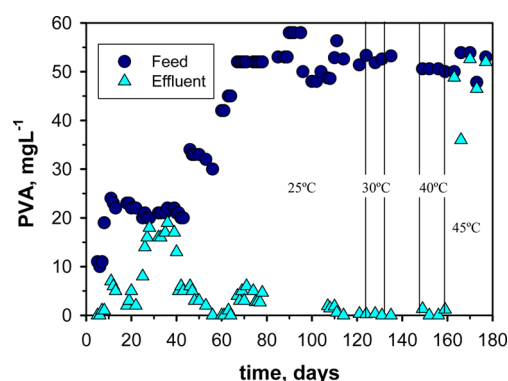
The small-pilot MBR was started up with 79% activated sludge from the paper mill and 21% acclimatized sludge from a PVC plant in order to improve the degradation process and to minimize the acclimatization time, working with an effective volume of 50 L. The MBR started up with a low organic loading rate (OLR) and food/microorganism ratio (F/M) values, 0.13 kg COD·m⁻³ day⁻¹ and 0.012 kg COD·MLSS⁻¹ day⁻¹, respectively, for acclimatizing the bacteria. HRT was set at 48 h during this first period of treatment performance. Afterward, flow was increased to reduce residence time, to increase the F/M ratio, and to optimize the process, then reducing HRT to 9 h. Because of the low COD load and the fast decrease in solids during the first days, sludge drainage was

stopped. Biomass was controlled measuring the MLSS and the MLVSS, whose average values were 5.6 g·L⁻¹ and 3.8 g·L⁻¹, respectively. As a common membrane maintenance procedure, cleaning in place (CIP) was done twice a week (NaOCl: 3 mg L⁻¹). It consisted of longer backpulsing. Such a low NaOCl concentration was used to avoid damaging the sludge. This cleaning was made for maintaining the membrane in continuous operation to avoid doing stronger chemical cleanings more often. When the transmembrane pressure (TMP) increased up to normal operational values for this membrane (TMP > 55 kPa), a basic-acid cleaning was needed, using sodium hypochlorite and citric acid inside the membrane unit. Afterward, the MBR was started up again without new biomass addition.

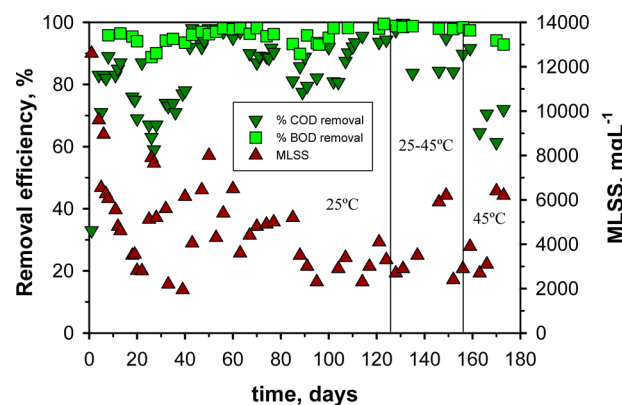
During the trials pH, temperature, conductivity, dissolved oxygen, PVA, COD, BOD₅, MLSS, MLVSS, total nitrogen, ammonium, and phosphate were measured between twice and five times a week.

3. RESULTS

3.1. Lab Scale MBR. Complete removal of PVA was achieved during the first week of starting up from a synthetic solution containing 10 mg L⁻¹ of the polymer. The PVA amount was progressively increased to 20 mg/L, achieving, after some days of adaptation, removal efficiencies higher than 90% (Figures 1 and 2). However, 25 days after the starting up,

**Figure 1.** PVA evolution in the feed and permeate during the treatment of synthetic wastewater in the laboratory MBR.

the bacteria were not able to remove more PVA. No biomass growth and a continuous solids decrease were found; it was

**Figure 2.** COD and BOD₅ removal and concentration of MLSS during the treatment of synthetic wastewater in the laboratory MBR.

probably due to the very low COD load and high PVA/COD ratio. In order to improve the treatment and increase the solids content, adapted sludge, from a PVC production plant, was added in the reactor (the MLSS were increased from 2 g L^{-1} to 6 g L^{-1}). As a consequence, PVA removal efficiency increased to 38%, reaching a value of 75% 4 days later. PVA in the feed was then increased from 30 mg/L to 60 mg/L . During these trials BOD_5 removal efficiency was found to be higher than 95%, and COD removal was higher than 90%. In short, after acclimatization, or in the presence of the appropriate bacteria, good efficiencies in terms of COD, PVA, and BOD_5 removal were obtained during the biological treatment (Figures 1 and 2). Lower values were always measured when solids content decreased due to instabilities in the reactor. Because of the high PVA/COD ratio and the low COD load (most of the COD is due to PVA (>50%)), the system was very sensitive to instabilities. As a consequence, sludge growing was low because average biomass growth yield along treatment was negative, and no waste was produced. Therefore, the system must be maintained as stable as possible in order to ensure a suitable biological degradation.

Once the MBR kept stable working at 25°C , the temperature was gradually increased with time until 45°C . Biological treatment remained stable during the first temperature increase, with a total removal of PVA, and COD removal higher than 90%. Temperature was then increased to 40°C and the system was kept stable, although some quantities of PVA were measured in the permeate. However, when the temperature reached 45°C , PVA degradation was very low, and COD and ammonia were not efficiently removed from the influent. This means that COD removal efficiencies were lower than 80%, and the N-NH_4^+ content in permeate was higher than 2 mg L^{-1} (according to the required specifications for wastewater reuse in the PVC process). At this temperature, bacteria started to remain unstable, decreasing the treatment efficiency. The same situation was described before working at temperatures lower than 12°C .¹⁰ A suitable temperature range must be fixed during real treatments in order to strengthen bacteria growth and ensure a good biological degradation.

3.2. Small-Pilot MBR. **3.2.1. Biological Treatment.** High removal efficiencies, in terms of BOD_5 , COD, and PVA, were achieved (95–99%) during the treatment of the real PVC effluent, at stable conditions, by the small-pilot MBR (Figure 3).

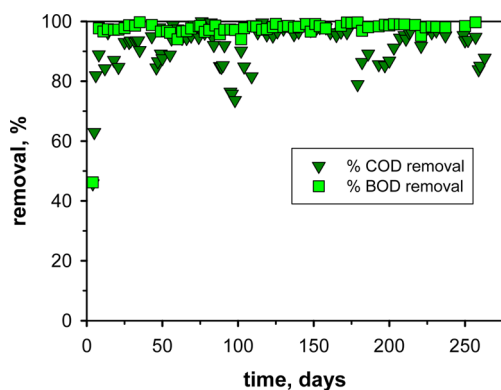


Figure 3. COD and BOD_5 removal during the small-pilot MBR treatment.

The F/M ratio was fixed at $0.012 \text{ kg COD} \cdot \text{MLSS}^{-1} \text{ day}^{-1}$ during the starting up in order to acclimatize the sludge and to avoid PVA accumulation in the system, which meant an HRT of 48 h. During the first days of the treatment, PVA was completely removed (Figure 4). Then, the F/M ratio and OLR

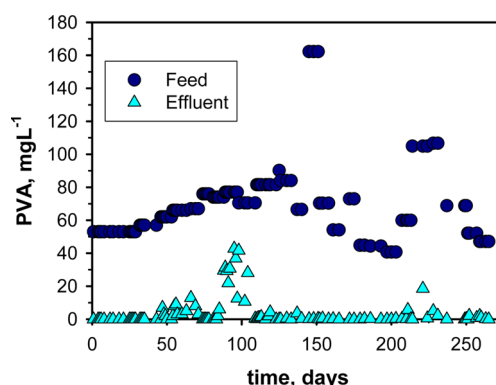


Figure 4. PVA in the feed and permeate during the small-pilot MBR treatment.

were gradually increased during the experiments up to $0.127 \text{ kg COD} \cdot \text{kg MLSS}^{-1} \text{ day}^{-1}$ and $0.469 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \text{ day}^{-1}$, respectively. As a result of the F/M ratio increase, HRT was also decreased to a final value of 9 h (from day 18). As the organic load in the wastewater was very low, bacteria growth was also very slow, and a significant solids decrease was found during the treatment (Figure 5). As a consequence, sludge

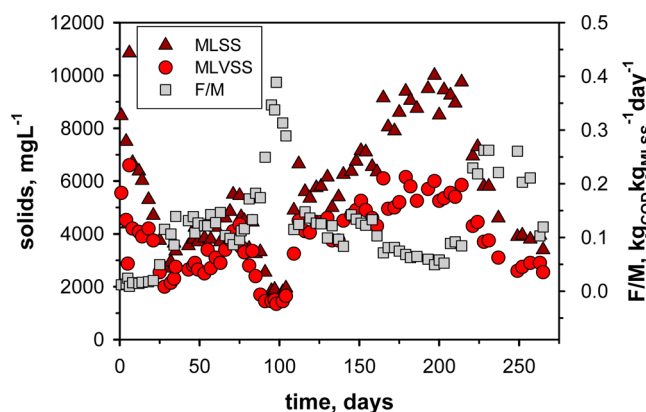


Figure 5. Concentration of MLSS and MLVSS, and F/M ratio during the small-pilot MBR treatment.

wastage was not done during the MBR performance. Even so, COD removal efficiency reached values higher than 90%, while BOD_5 removal efficiencies were always higher than 95%. Moreover, phosphorus was completely removed from the wastewater, and ammonium was consumed or nitrified.

Three to four days were required to achieve a complete PVA and almost complete COD removal after increasing F/M ratio and OLR (Figures 3 and 4). Moreover, efficiencies were reported to decrease when intermittent inflow occurred during the study as a result of the load shock during periods of nonfeeding and normal feeding. Ammonium removal decreased below 50%, in some cases, due to the instabilities, although the system was able to be completely recovered after 2–3 days.

After implementing an organic shock loading by changing the amount of solids in the reactor MLSS content first decreased to

7 g L⁻¹ (day 221) and then to 4 g L⁻¹ (day 249), thus increasing the F/M ratio to 0.229 and 0.261 kg COD·kg MLSS⁻¹ day⁻¹, respectively. As a result of this change in MLSS content, the system was able to recover its stability after approximately 3 days (Figure 5), even at high concentrations of PVA (Figure 4). Foam production was also found due to the PVA accumulation in the MBR during this period and possibly also could be associated with the size of the biological reactor.

To restabilize the process when foaming caused significant decreases in MLSS content, 22 L of sludge were added and antifoam was used (1 mL per liter of biosludge). In short, to avoid poor quality effluent the F/M ratio must be closely controlled: values lower than 0.22–0.25 kg COD·kg MLSS⁻¹ day⁻¹ should be adopted (Figure 5), meaning a significant limiting factor during the biodegradability process, as it was previously reported by Schonberger et al.¹⁰ Higher F/M ratios may lead to the complete destabilization of the process due to the low solids content and low bacteria growth because of the high PVA/COD ratio and low organic load (Figures 3 and 5). Therefore, it is a must to ensure a suitable amount of solids inside the MBR in order not to allow PVA accumulation in the system. Moreover, a good foam control is needed including antifoaming dosing, when necessary.

At stable conditions full nitrification was possible. Ammonium could be totally removed, but nitrification was more sensitive than COD or PVA removal to treatment conditions. It was much linked to sludge conditions and pH as lower ammonium removal percentages were also found when the sludge pH decreased due to unknown influent characteristics. As a result, this variable had to be daily adjusted by adding NaOH. COD removal efficiencies were also higher than 95%, and solids grew adequately although the ratio PVA/COD was high and the COD load was very low. Operational stable conditions (as nonstop feeding), pH, ammonium removal, foam production, and changes in PVA/COD ratio must be monitored and controlled during real processes in order to have a good performance, that is, a good quality effluent, as well as to provide a suitable time of acclimatization of the sludge.

3.2.2. Membrane Performance. Pressure did not increase up to normal filtration values (10–50 kPa) after eight months of treatment, so no chemical cleaning was needed. Flux was maintained at high values (>20 LMH) during this time, while TMP was slowly increasing and permeability decreased due to a slightly membrane fouling (Figure 6). During one month (from day 40 to 70), the normal CIP procedure (as it was described in Material and Methods: twice a week a long backpulse with a solution of NaOCl of 3 mg L⁻¹) was stopped for analyzing the consequences of no cleaning. It was observed that the permeability decreased much and the fouling started to be a problem. Therefore, this CIP cleaning started again for maintaining a good performance in the membrane (Figure 6). However, when MBR started to perform unstably and PVA started to be accumulated in the system, higher TMP, during ultrafiltration cycles as well as during backwashing cycles, were measured. PVA accumulation could increase fouling in the membrane, and as a consequence TMP increased as well, although solids were lower than before. This means that PVA could very quickly interfere with membrane filtration performance, as it was previously reported.^{5,6} This fact could also be seen when system returned to stability and PVA was again completely removed from the inlet: ultrafiltration TMP decreased from 14 to 10 kPa. The polymeric structure of PVA may block some membrane pores leading to TMP

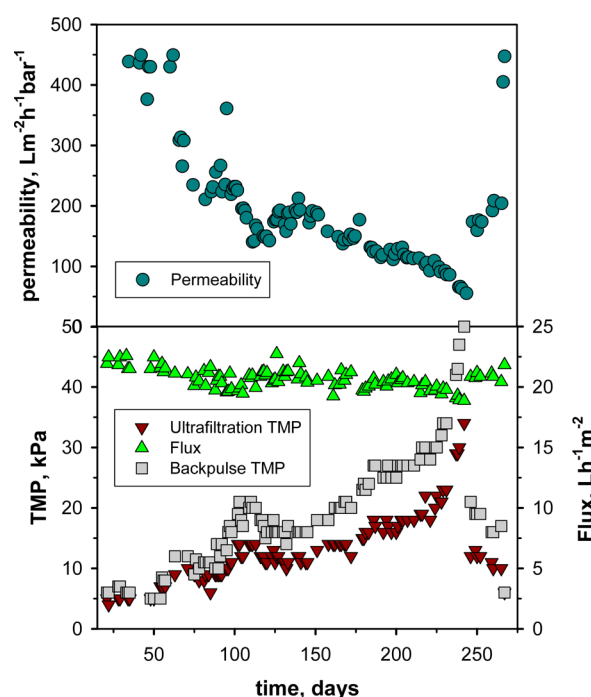


Figure 6. Permeability, ultrafiltration, and backpulse TMP and flux during the small-pilot MBR treatment.

increases during ultrafiltration cycles. Moreover, PVA could also pass through the membrane as some quantities of this compound could be measured in the permeate. This means that different PVA compounds may be found in the wastewater leading to the membrane pore blockage depending on their size and structure. Therefore, biological degradation must be very closely controlled to avoid both poor quality effluent and membrane pore blockage. After that, MBR continued working stably and TMP increased slowly with time due to the membrane fouling, also when the solids increased in the MBR.

After eight months of treatment, backpulse pressure reached 50 kPa, so MBR was stopped and a deep chemical cleaning was done. It consisted of successive basic-acid cleanings using sodium hypochlorite (NaOCl) and citric acid (CA) inside the membrane unit. These reactives have been proven to enhance cleaning effectiveness combined with mechanical cleaning processes such as backwashing.² Successive chemical cleanings of 500 mg L⁻¹ NaOCl, 2 g L⁻¹ citric acid, 1000 mg L⁻¹ NaOCl, and 2 g L⁻¹ citric acid were done in 24 h periods. Ultrafiltration cycles were alternated with soaking ones. Permeability could be increased up to 200 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ from 55 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, and ultrafiltration TMP was kept around 10–12 kPa during the next month (Figures 6 and 7). TMP values could be more reduced during acid cleanings, hence leading to higher permeability values (Figure 7). This means that the inorganic fouling contribution had an important effect during membrane performance as a result of PVC effluent characteristics. After nine months of treatment MBR was stopped and another chemical cleaning was done in order to maintain the membrane in good storage conditions. This time, cleaning consisted of one basic cleaning with 500 mg L⁻¹ NaOCl and one acid cleaning with citric acid (2 g L⁻¹). After that, permeability could be increased to 400 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ (no sludge in the unit), while the pressure could be reduced to 6 kPa (Figures 6 and 7), reaching almost initial values. This means that an almost

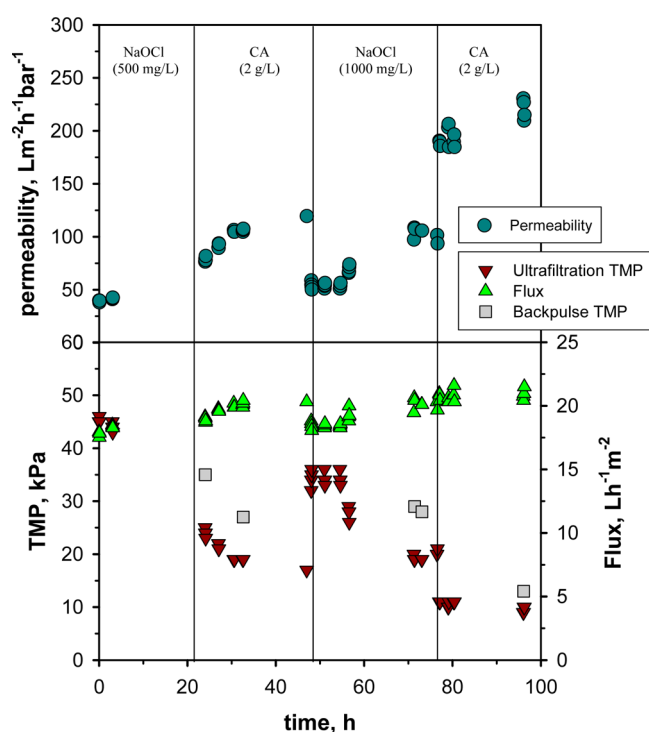


Figure 7. Permeability, flux, and ultrafiltration and backpulse TMP during the chemical cleaning.

complete recovery of the membrane is possible after a strong chemical cleaning.

3.3. Bacteria Analysis. Table 2 shows the analysis of phylogenetic groups in different sludge samples: acclimatized

Table 2. Phylogenetic Study of the Different Sludge Samples Used during the Trials: Sludge from the Paper Mill, Acclimatized Sludge, and Hollow Fiber MBR Sludge

phylogeny group	paper mill sludge (%)	acclimatized sludge (%)	MBR sludge (%)
Archaea	2.5	4.8	6.1
EUB338	91.0	95.0	91.0
α -proteobacteria	37.9	32.1	17.2
β -proteobacteria	22.7	5.5	10.0
δ -proteobacteria SRB	3.8	10.1	8.4
γ -proteobacteria	14.5	6.2	12.2
ϵ -proteobacteria	1.3	4.5	7.2
<i>Cytophaga</i> <i>Flaviobacterium</i>	8.9	22.7	23.3
high G+C Gram positive bacteria	1.2	13.5	3.8
low G+C Gram positive bacteria	0.7	0.4	9.0
other	6.5	0.2	2.9

sludge, sludge from the paper mill, and sludge from the hollow fiber MBR (after 8 months of treatment). Results show that all of them had a high biological activity with more than 90% of eubacteria.

Comparing sludge taken from the paper mill and the adapted sludge, *Cytophaga Flaviobacterium* (a Gram negative bacteria type) and high G+C Gram positive bacteria percentages were found to be higher in the latter. According to previous studies *Actinobacteria* (one high G+C Gram positive bacteria type) was found to be able to achieve high PVA removal efficiencies;⁸ also

Bacillus megaterium, within Gram positive bacteria type, was reported to have the ability to degrade this polymer.²⁶ This may explain the better performance of the acclimatized sludge compared to the paper mill one. *Cytophaga Flaviobacterium* has not been reported before as a PVA-degrading bacteria. However, it was also found that γ -proteobacteria and α -proteobacteria (both within Gram negative bacteria group) also showed PVA degradation ability.²⁷ While γ -proteobacteria degraded the polymer via intermediate PVA-oligomers by using PVA oxidase (extracellular enzyme), α -proteobacteria used PVA dehydrogenase for directly degrading PVA. As Table 2 shows, γ -proteobacteria and α -proteobacteria communities were found in the paper mill sludge. Because of the current concern on environmentally friendly plastic materials production, increasing quantities of PVA are being used in four major segments: warp sizing, paper coating, adhesives, and films. As a consequence, this compound may be found in the effluent coming from paper mills producing recycled paper. Chiellini et al.²⁸ had already found that higher removal efficiencies of this polymer could be achieved when treating PVA-based blown films with a sample of activated sludge from the oxidative tank of a paper mill effluent treatment plant, compared to the use of other sludge samples. This fact may explain that during the small-pilot MBR trials, PVA could be completely degraded since the starting up, with a very low concentration of adapted sludge, and that paper mill sludge was able to quickly improve the biological treatment.

However, PVA accumulation was found during the laboratory scale MBR performance when the PVA load was increased. This also may be because bacteria tended to degrade more biodegradable compounds as glucose and peptone more quickly than poly(vinyl alcohol) leading to its accumulation in the sludge, whereas treating real PVC effluent even more recalcitrant compounds could be found in the medium, PVA being more easily degraded. Furthermore, different PVA structures in terms of its hydrolysis grade may be also found in the real effluent when compared to the synthetic wastewater containing PVA. This means that more hydrolyzed PVA compounds are found to be more easily degraded by the bacteria culture, and, as a consequence, higher PVA and COD removals could be achieved treating these effluents. Even so, adaptation time was also needed treating real wastewater when the F/M ratio was increased. Also when the feeding was stopped because not enough PVC effluent was available for feeding the MBR, sludge acclimatization was needed as a result of the lower removal efficiencies measured in terms of PVA, COD, and ammonia figures during the first 2–3 days.

3.4. Economic Considerations. The estimation of treatment cost is an important issue to be considered during the feasibility study of a real wastewater treatment train. Two main items may be included in the overall cost assessment: capital expenditures (CAPEX), which mainly include equipment (devices, tanks, pumps, pipes, valves, etc.), and operating expenditures (OPEX), which may include exploitation (chemicals, raw materials, etc.), personnel, maintenance, and other costs. In the framework of the PVC industry, these costs are directly related to the total flow discharged from the polymerization step and the quality of this effluent.

Table 3 shows a first economic estimation for PVC effluent reclamation by combining MBR technology with a demineralization treatment stage such as reverse osmosis (75% recovery), for example. These data are based on general information that has been provided by equipment suppliers on

Table 3. Economic Assessment for Effluent Reclamation in the PVC Industry

CAPEX (k€)	1000	
depreciation (years)	15	
MBR + RO	k€/year	
exploitation	160	
analysts	33	
maintenance	120	
membranes replacement	60	
others	16	
total OPEX	389	
demineralized water	€/m ³	k€/year
	1.75	1127
discharged water	€/m ³	k€/year
	0.09	58
total savings (k€/year)	1185	
payback (years)	3	

the basis of treating 100 m³/h of PVC effluent (365 days/year). General reagents for continuous dosing, maintenance purposes, and chemical cleanings are considered within OPEX cost along with personnel costs (analysts and maintenance) and membranes replacement. As PVC polymerization step demands high quality demineralized water, the cost related to fresh water pretreatment is also herein considered. On the other hand, final effluent discharging also involves a cost, which is dependent on the total flow and the specific regulations (in this case, those within Catalonia Region). Both costs are therefore considered as savings in the economic estimation (Table 3). Taking into account a depreciation time of 15 years, a payback period of three years could be obtained. As a conclusion, PVC effluent reclamation may appear as a profitable investment contributing to the sustainable development of the polymer production industry.

4. CONCLUSIONS

After the treatment of synthetic and real PVC effluents by a laboratory and a small-pilot MBRs, a suitable permeate for a desalination process could be obtained in terms of PVA content (<1 mg L⁻¹) and N-NH₄⁺ (<2 mg L⁻¹), aiming to finally reuse the effluent in the PVC polymerization step. Furthermore, BOD₅ removal efficiencies close to 100% showed a good performance in terms of membrane biofouling and effluent quality.

Temperatures higher than 40 °C decreased the removal efficiencies of COD and PVA by 33% and 98%, respectively. The system is very sensitive to instabilities that may produce PVA accumulation in the process, foam and solids losses. PVC effluent may also cause significant pH decreases lowering COD removal and nitrification. In short, foaming, temperature, and pH must be properly monitored and controlled in real processes for ensuring suitable biological degradation. The presence and acclimatization of PVA degrading bacteria are a critical issue, resulting in γ -proteobacteria and α -proteobacteria as the main groups found in the medium.

A suitable membrane performance was observed during the hollow fiber membranes test, showing TMP and permeability great stability. Moreover, membranes could recover their initial permeability values after chemical cleanings.

After estimating of the economic assessment concerning PVC effluent reclamation by combining MBR technology and a desalination treatment by reverse osmosis, its overall

installation may appear as a profitable investment within the sustainable development of the polymer production industry.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +34 91 394 4242. Fax: +34 91 394 4243. E-mail: cnegro@ucm.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under the Grant Agreement No. 608490. The authors wish to thank Omex for micronutrients supply, and María del Mar Nande, from the Veterinary Faculty of the Complutense University of Madrid, for her help with bacterial analyses.

REFERENCES

- (1) Blanco, J.; Torrades, F.; Morón, M.; Brouta-Agnés, M.; García-Montaña, J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chem. Eng. J.* **2014**, *240*, 469–475.
- (2) Ordóñez, R.; Hermosilla, D.; San Pío, I.; Blanco, A. Evaluation of MF and UF as pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill: A practical experience. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 88–98.
- (3) Zuriaga-Agusti, E.; Iborra-Clar, M. I.; Mendoza-Roca, J. A.; Tancredi, M.; Alcaina-Miranda, M. I.; Iborra-Clar, A. Sequencing batch reactor technology coupled with nanofiltration for textile wastewater reclamation. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 122–128.
- (4) Peleka, E. N.; Matis, K. A. Water Separation Processes and Sustainability. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 421–430.
- (5) Sun, Y.; Hua, X.; Ge, R.; Guo, A.; Guo, Z.; Dong, D.; Sun, W. Investigation on pretreatment of centrifugal mother liquid produced in the production of polyvinyl chloride by air-Fenton technique. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 5797–5805.
- (6) Lin, S. H.; Lan, W. J. Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects of membrane type and operating conditions. *Sep. Technol.* **1995**, *5*, 97–103.
- (7) Yu, H.; Gu, G.; Song, L. Degradation of polyvinyl alcohol in sequencing batch reactors. *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 1261–1267.
- (8) Yang, Q.; Zhang, W.; Zhang, H.; Li, Y.; Li, C. Wastewater treatment by alkali bacteria and dynamics of microbial communities in two bioreactors. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 3790–3798.
- (9) Yang, Q.; Wang, J.; Wang, H.; Chen, X.; Ren, S.; Li, X.; Xu, Y.; Zhang, H.; Li, X. Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment system. *Bioresour. Technol.* **2012**, *117*, 155–163.
- (10) Schonberger, H.; Baumann, A.; Keller, W. Study of microbial degradation of polyvinyl alcohol (PVA) in wastewater treatment plants. *Am. Dyestuff Reporter* **1997**, *86*, 9–18.
- (11) Yu, H.; Gu, G.; Song, L. The effect of fill mode on the performance of sequencing-batch reactors treating various wastewaters. *Bioresour. Technol.* **1996**, *58*, 49–55.
- (12) Rongrong, L.; Xujie, L.; Qing, T.; Bo, Y.; Jihua, C. The performance evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of PVA-containing desizing wastewater. *Desalination* **2011**, *271*, 287–294.
- (13) Lesinsky, D.; Fritz, J.; Braun, R. Biological degradation of PVA/CH blends in terrestrial and aquatic conditions. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 197–201.
- (14) van der Zee, M. *Structure-biodegradability relationships of polymeric materials*, Ph.D. Thesis, University Twente, The Netherlands, 1997.

- (15) Mutamim, N. S. A.; Noor, Z. Z.; Hassan, M. A. A.; Yuniarto, A.; Olsson, G. Review. Membrane bioreactor: Applications and limitations in treating high strength industrial wastewater. *Chem. Eng. J.* **2013**, *225*, 109–119.
- (16) Chen, Z.; Hub, D.-X.; Rena, N. Q.; Tiana, Y.; Zhang, Z.-P. Biological COD reduction and inorganic suspended solids accumulation in a pilot-scale membrane bioreactor for traditional Chinese medicine wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 115–122.
- (17) Ordóñez, R.; Hermosilla, D.; San Pío, I.; Blanco, A. Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill. *Water Sci. Technol.* **2010**, *62*, 1694–1703.
- (18) Katayon, S.; Noor, M. J. M. M.; Ahmad, J.; Ghani, L. A. A.; Nagaoka, H.; Aya, H. Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater. *Desalination* **2004**, *167*, 153–158.
- (19) Merayo, N.; Hermosilla, D.; Blanco, L.; Cortijo, L.; Blanco, A. Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 420–427.
- (20) Judd, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*; Elsevier: Oxford, 2006.
- (21) Ding, A.; Qu, F.; Liang, H.; Ma, J.; Han, Z.; Yu, H.; Guo, S.; Li, G. A novel integrated vertical membrane bioreactor (IVMBR) for removal of nitrogen from synthetic wastewater/domestic sewage. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 908–914.
- (22) Fatone, F.; Battistoni, P.; Pavan, P.; Cecchi, F. Operation and Maintenance of Full-Scale Municipal Membrane Biological Reactors: A Detailed Overview on a Case Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6688–6695.
- (23) Liu, H.; Yang, C.; Pu, W.; Zhang, J. Removal of nitrogen from wastewater for reusing to boiler feed-water by an anaerobic/aerobic/membrane bioreactor. *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 122–129.
- (24) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, et al., Eds. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Water Works Association: Washington, D.C., 2005.
- (25) Finley, J. H. Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings. *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 1925–1927.
- (26) Mori, T.; Sakimoto, M.; Kagi, T.; Sakai, T. Isolation and characterization of a strain of *Bacillus megaterium* that degrades polyvinyl alcohol. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1996**, *60*, 330–332.
- (27) Tokiwa, Y.; Kawabata, G.; Jarerat, A. A modified method for isolating poly(vinyl alcohol)-degrading bacteria and study of their degradation patterns. *Biotechnol. Lett.* **2001**, *23*, 1937–1941.
- (28) Chiellini, E.; Corti, A.; Solaro, R. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 305–312.



PUBLICACIÓN II

L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro

“MBR+RO combination for PVC production effluent reclamation in the resin polymerization step - a case study”

Industrial & Engineering Chemistry Research, 55 (2016) 6250-6259

MBR+RO Combination for PVC Production Effluent Reclamation in the Resin Polymerization Step: A Case Study

Laura Blanco,[†] Daphne Hermosilla,^{†,‡} Ángeles Blanco,[†] Nathalie Swinnen,[§] David Prieto,^{||} and Carlos Negro^{*,†}

[†]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

[‡]Department of Agricultural and Forestry Engineering, University of Valladolid, Campus Duques de Soria, Soria, Spain

[§]Environment Lab, Research and Innovation, Solvay, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Brussels, Belgium

^{||}INOVIN Spain, Marie Curie 1, 3, 5, 08760 Martorell, Spain

S Supporting Information

ABSTRACT: The feasibility to reclaim the effluent for reuse in the PVC polymerization step of a PVC factory located in Spain was demonstrated at pilot scale. The treatment of the PVC effluent after the physicochemical step by MBR+RO was carried out during 15 months. Results show a high organics removal and total poly(vinyl alcohol) abatement after one month of reclamation. Thus, the current bottleneck associated with the implementation of this technology in the presence of poly(vinyl alcohol) was removed. Full nitrification and nitrogen removal efficiencies close to 80% were achieved working under anoxic/aerobic conditions. Moreover, under appropriate working conditions the system showed high robustness in front of different events/instabilities and inlet characteristics/intermittent load due to quickly recovered stability and production of a high-quality permeate for demineralization in the desalination unit. In addition, the permeability in the ultrafiltration stage showed high stability and could be very well recovered after chemical cleanings. The two-pass RO permeate quality fit the required specifications for being reused in the PVC process (conductivity $<10 \mu\text{S cm}^{-1}$) working under both full aerobic and anoxic/aerobic conditions during biological treatment. Moreover, high-quality PVC resins were obtained when the recycled effluent was used as fresh water in the polymerization step, thus demonstrating the feasibility of further closing the water loop within the PVC industry.



1. INTRODUCTION

Polyvinyl chloride (PVC) production demands high-quality demineralized water to obtain suitable resins for its different final uses. For that purpose, water to be reused must fit the following specific target values: poly(vinyl alcohol) (PVA) $< 1 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N} < 2 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{BOD}_5 \approx 0$; conductivity $< 10 \mu\text{S cm}^{-1}$, total organic carbon (TOC) $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{Al} < 0.1 \text{ mg L}^{-1}$.

A PVC plant with an optimum water circuit, including chloride and monomer production stages, has an average water consumption of $2 \text{ m}^3/\text{ton}$. However, the polymerization step generates 40% of the total effluent that is finally discharged from this industry. Because of the water scarcity in areas such as the Mediterranean region, PVC production has lately been limited, leading to the necessity to develop and implement new methodologies to reduce overall fresh water consumption. In this framework, PVC effluent reclamation appears as a feasible alternative for closing the water loop in the PVC industry, which may reduce the overall water consumption up to the 25%.

The main challenge in the PVC wastewater stream is related to the presence of poly(vinyl alcohol) (PVA), which is used during the polymerization step for PVC granulometry control. This compound, which is also used in other industries (such as textile, manufacturing, and pharmaceutical) is therefore present in a large amount of industrial effluents.¹ Because of its polymeric structure, PVA is a low biodegradability compound² that has been found to negatively interfere, even producing the collapse of the system, in membrane technology by clogging them and producing foaming episodes.^{2–4} Therefore, the state of the art shows the current bottleneck of water reuse through ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO).

However, we have previously demonstrated at lab scale the feasibility of using the membrane bioreactor (MBR) technology for removing PVA and other organics from a PVC effluent after a physicochemical treatment.⁵ Moreover, the possibility of

Received: March 7, 2016

Revised: May 5, 2016

Accepted: May 6, 2016

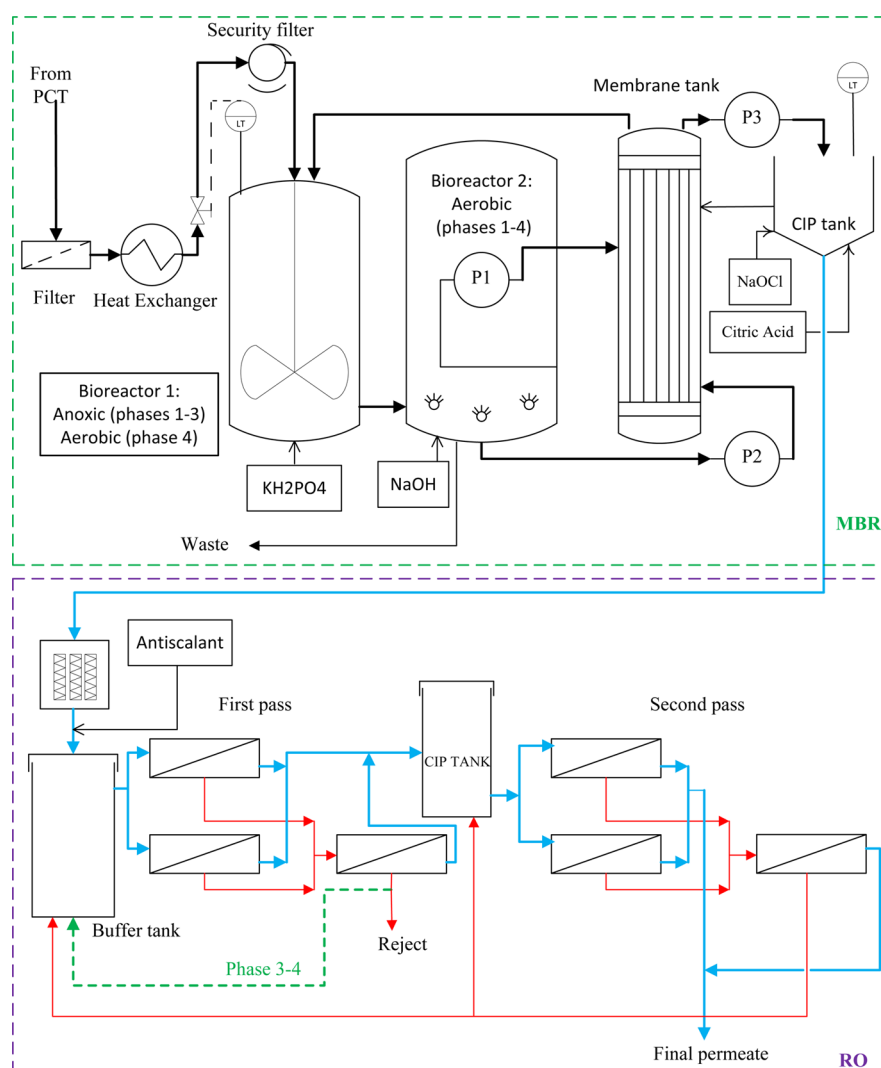


Figure 1. Schematic diagram of the pilot configuration used in the study.

removing ammonia coming from the polymerization step, which is caused by the use of NH_4OH as an inhibitor compound in this process by nitrification/denitrification processes, and effective suspended solids retention and disinfection causes MBR to be one of the best alternatives for pretreating the effluent prior to a RO unit.

The efficiency of combining MBR and RO technology for municipal wastewater reclamation and reuse has been lately demonstrated.^{6–10} More recently, an increasing number of research works are focused on industrial effluents treatment, such as commercial laundry wastewater,¹¹ semiconductor wastewater,¹² or thin-film transistor liquid-crystal display manufacturing wastewater.¹³ None of them has dealt with effluents from PVC production sites. Furthermore, the presence of PVA that may cause foam in the equipment and fouling on the membranes surface,² and the PVC effluent quality variability as a result of the changeable production conditions, including stops for maintenance purposes or several problems in the PVC plant, makes it necessary to assess this treatment train performance's at the industrial site before full-scale implementation.

Therefore, this study aims to assess and optimize the combination of the MBR-RO technology at pilot scale for reclaiming the effluent from a PVC site, aiming to design the

full-scale treatment for wastewater to be reused in the polymerization step. Two MBR configurations, anoxic + aerobic conditions, and full aerobic conditions were tested prior to the RO polishing step to compare ammonium nitrification and total nitrogen removal in order to evaluate final RO concentrate disposal. Furthermore, final effluent was used as fresh water for PVC resins polymerization at pilot scale. The influence of main operational parameters (such as flux, hydraulic retention time, recirculation ratio, and organic load) on organics removal, membrane fouling, and final effluent quality was also studied. Finally, different bottlenecks and improvements were evaluated for the final treatment train design and implementation at full scale.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Material and Analytical Methods. All chemicals and nutrients used were supplied by MERCK Darmstadt Chemical Company (Darmstadt, Germany) and PANREAC S.A. (Barcelona, Spain). Sample preservation and all analyses were performed according to the standard methods for the examination of water and wastewater.¹⁴ Chemical oxygen demand (COD) was measured by the standardized colorimetric method using a spectrophotometer (Varian Cary 50, Australia). Total organic carbon (TOC) and total nitrogen were measured

using a TOC/TN analyzer multi N/C 3100 (Analytik Jena AG, Jena, Germany) with catalytic oxidation on cerium oxide at 850 °C. Nitrate, nitrite, phosphate, and chloride concentrations were measured using a chromatograph 930 Compact IC Flex ChS/PP (Metrohm, Herisau, Switzerland). Ammonia was measured using an ammonia-selective gas electrode (Metrohm Ltd. CH-9101, Herisau, Switzerland). An inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP/OES) 725-ES (Varian, USA) was used for element measurement. The concentration of PVA was measured by spectrophotometric analysis after the addition of boric acid and iodine solutions according to the procedure described by Finley.¹⁵ PVA powder for PVA calibration was supplied by Kuraray Specialties Europe (Frankfurt, Germany). The measurement of BOD₅ (20 °C, 5 days) was performed using the PolySeed seed inoculums according to the standard methods.¹⁴ Antifoam (FOAMTROL AF4039, alcohol base) was supplied by General Electric (GE, Water and Process Technologies). Antiscalant (PC-191T, phosphonate base) was supplied by Nalco (NALCO, ECOLAB), which has proved highly efficient against the main scalants in water (calcium carbonate, calcium sulfate, barium sulfate, strontium sulfate, calcium fluoride, silica, and iron). Biocide (PC-11) was supplied by Nalco (NALCO, ECOLAB).

2.2. Experimental Procedures. **2.2.1. Pilot Layout and Phases.** Different phases were developed during piloting to assess the behavior of the treatment train under different conditions; thus, different MBR+RO configurations were used in the study (Figure 1). During biosludge adaptation (phase 1), MBR was seeded with nonadapted biosludge from the vinyl chloride monomer effluent from the biological treatment placed at the PVC site. MLSS (mixed liquor suspended solids) and MLVSS (mixed liquor volatile suspended solids) were initially set at 3 and 2 g L⁻¹, respectively. Two weeks later, 6 m³ of biosludge from a municipal wastewater treatment plant was added to provide enough nitrifying bacteria to improve nitrification treatment. Flux and HRT (hydraulic retention time) were initially set at 10 LMH and 16 h, respectively, to improve bacteria stabilization. One month later, a complete adaptation to PVA was achieved. The flux was gradually increased to 26 LMH, decreasing HRT to 6 h.

Once full nitrification conditions were achieved, RO was started (phase 2). Recoveries in first and second passes were set at 60 and 75%, respectively. Concentrate stream from the second pass was totally recirculated to both first and second pass treatments (Figure 1). In addition, denitrification/nitrification treatments were performed working at a low recirculation ratio. This value, which is calculated according to eq 1, was decreased from an initial value of 8 to a final value of 3:

$$R = \frac{[\text{Membrane feeding flow (L h}^{-1}) - \text{Permeate flow (L h}^{-1})]}{[\text{Permeate flow (L h}^{-1})]} \quad (1)$$

Organics and nitrogen removal and membrane performance were assessed working under anoxic/aerobic conditions in the MBR. Afterward, the recirculation ratio was increased to 6 to improve denitrification and to assess its effect on MBR performance (phase 3). After stable conditions were reached in the MBR, RO first pass reject was partially recirculated to the feed, increasing overall recovery up to the 75% (Figure 1, discontinuous green line). Finally, full aerobic conditions were tested by aerating both biological tanks to assess organics and nitrogen removals in both MBR and RO treatments (phase 4).

2.2.2. MBR Pilot. The MBR pilot system that was used to perform this research was a Zee-Weed 500D from Zenon (GE, Oroszlány, Hungary), which holds an outside/in ultrafiltration hollow fiber membrane. Three membrane modules with 0.04 μm mean pore size, holding an effective filtration area of 94.8 m² (31.6 m² each), were used for permeate production. Membrane characteristics are shown in Table S1. Main operational parameters were controlled by using a *Scada* system connected to the pilot. The whole system consisted of three units with a total effective volume of 20 m³, two biological tanks, and the filtration unit (Figure 1).

Effluent from the PVC polymerization step is usually treated by a physicochemical treatment (PCT) prior to its final treatment in the waste water treatment plant (WWTP), along with other water streams coming from the PVC production site (monomer production, cooling tower purged streams, etc.) before final discharging. PCT usually consists of a coagulation–flocculation step where PVC slurry is separated from clarified water, which is the inlet of the MBR treatment (Figure 1). Because the polymerization step is taking place at high temperature, wastewater coming from the PCT may address temperatures of 45–60 °C. Because of the temperature limitation given by the membrane material and biosludge stability, a heat exchanger was installed prior to the MBR, with the purpose of decreasing inlet temperature to 25–35 °C.

A 7 m³ tank (bioreactor 1) equipped with agitation was used for testing anoxic conditions. Effective volume was 6.3 m³. Feeding flow was controlled by an external rotameter and a sensor level placed in the bottom of the tank. An automatic valve was used for controlling feeding, opening or closing depending on the level in the tank, which could be selected by the PLC. Fine bubble membrane diffusers were installed during the four phases of piloting. An 11 m³ tank (bioreactor 2) equipped with membrane air diffusers was used for testing aerobic conditions. Effective volume was 9.1 m³. Both bioreactors 1 and 2 were connected by a common pipe placed in the bottom of the reactors; thus, the second tank was filled with biosludge coming from the first tank (Figure 1).

The hollow fiber membrane trains were vertically submerged in a 2 m³ tank provided by intermittent aeration. Feeding was done from bioreactor 2 by both submerged pump (P1) and an external screw pump (P2). The latter was continuously controlled by the PLC to test the recirculation ratio effect (R) on the MBR performance by feeding different flows. Biosludge recirculation was done by overflowing from the membrane tank to bioreactor 1 through a pipe placed on the top of the tank. Solids control was performed measuring MLSS and MLVSS in the three units. Wastage was conducted from bioreactor 2 through a secondary pipe (Figure 1).

Ultrafiltration (UF) cycles via outside–inside flow path were alternated with backpulse (BP). These consisted of driving permeate flow through the membrane modules in the opposite direction of normal filtration conditions to remove reversible fouling, thus avoiding fast permeability decreasing. For that purpose, part of the permeate was accumulated in a tank next to the membrane unit. A suction–backwashing pump was used for permeate production (P3). UF/BP cycles varied along the piloting from 150/35 s to 600/40 s aiming to assess fouling effects on membrane performance and to optimize the overall treatment efficiency by increasing permeate production.

A cleaning-in-place (CIP) system was installed next to the membrane tank. These cleanings were performed daily and consisted of successive cycles of backpulsing, chemical reagent

addition, relaxation with aeration, and final backpulsing for chemicals removal (Table S2). The main purpose was to keep permeability values high and to avoid more frequent recovery cleanings (RC), which means longer MBR stops and quicker membrane aging.⁵ The air flow used to aerate the membrane tank was measured by a rotameter and adjusted by a manual valve. Because of the high cost of aeration in real systems, cycles of aeration/no aeration (10/10 s) were performed to test membrane performance. Recovery cleanings using sodium hypochlorite and citric acid were run according to the procedure described in Supporting Information. No solids were added after these cleanings.

Because wastewater did not provide enough phosphorus to the biological treatment, potassium diphosphate was continuously added along with feeding to ensure a ratio of COD/P = 200/1. Additionally, antifoam chemicals were also added to avoid foam production. Different sensors were placed in each unit to monitor pH, dissolved oxygen, and temperature. pH control was achieved adding caustic soda when needed. To control dissolved oxygen in the biological tanks, a blower provided with a frequency-controlled driver was used.

2.2.3. RO Pilot. To demineralize the MBR effluent, a two-pass RO treatment with two stages was used (Nalco, Madrid, Spain). Average operational characteristics used during the piloting are summarized in Table 1. High-rejection spiral-

Table 1. Average Operational Characteristics in the RO Pilot

	phase 1	phase 2
pass 1	T ($^{\circ}\text{C}$)	29.2
	permeate flow stage 1 (m^3/h)	0.94
	permeate flow stage 2 (m^3/h)	0.64
	total permeate flow (m^3/h)	1.6
	reject flow (m^3/h)	1.05
	flux (LMH)	12
	area (m^2)	130.99
	recovery (%)	60
pass 2	T ($^{\circ}\text{C}$)	29.6
	permeate flow stage 1 (m^3/h)	0.8
	permeate flow stage 2 (m^3/h)	0.24
	total permeate flow (m^3/h)	1.0
	reject flow (m^3/h)	0.71
	flux (LMH)	13
	area (m^2)	78.59
	recovery (%)	59

wound membranes were supplied by Dow Chemical (FILMTEC LC HR-4040). A 750 L buffer tank was installed after the MBR treatment for feeding RO with MBR permeate; hence, RO did not stop during MBR backpulse cycles (Figure 1). RO was only stopped during MBR CIPs (35 min per day). In these occasions, a flushing with RO permeate was performed to maintain membranes in good conditions.

Three cartridge security filters ($5\ \mu\text{m}$) were installed prior to the first RO pass to prevent solids from entering into the membrane modules in the case of failure in the MBR treatment. Moreover, an antiscalant product was continuously dosed ($12\ \text{mg L}^{-1}$) to avoid salts precipitation onto the membrane surface. The RO pilot system was also implemented with a dosage system supplying the reductive agent and caustic soda to control the pH. Because active chlorine and other oxidants were not found in the PVC effluent (or thus in the MBR effluent), a reductive agent was not finally dosed during

treatment. Final permeate pH values were consistent with the values of demineralized water used for PVC resins production; thus, no pH adjustment was necessary.

First-pass treatment consisted of three pressure vessels with 5 RO elements each with a total area of $130.99\ \text{m}^2$. Concentrated streams from the first two pressure vessels (first stage) served as feed for the third pressure vessel (second stage). Permeate streams, which were mixed and collected in a CIP tank, were used for backflushing and feeding the second pass treatment. The reject was either discharged or partially recirculated (Figure 1) to the feed during piloting. Second-pass treatment consisted of three pressure vessels with three elements each with a total area of $78.59\ \text{m}^2$. Concentrated streams from the first two pressure vessels (first stage) served as feed for the third pressure vessel (second stage). The final permeate to be reclaimed was the mixture of permeate streams coming from the second pass. Concentrated stream was recirculated to feed both first and second pass treatments in order to increase overall recovery efficiency.

2.2.4. PVC Polymerization Using Recycled Water. Final effluent from the two-pass RO system located after MBR treatment was used as fresh water in the PVC resins polymerization process run in a pilot autoclave ($4\ \text{m}^3$). Temperature, pressure, and additives were set according to the firm's specifications (confidential protocol). Two different PVC resins were produced and evaluated using recycled water and standard demineralized water (resins A and B). Quality was assessed in terms of main resin properties, such as granulometry, bulk density, porosity, and color.

3. RESULTS

3.1. MBR Performance. **3.1.1. Organics Removal.** Some time for biosludge adaptation (one month after MBR start-up) was required to achieve complete PVA removal (Figure 2) from

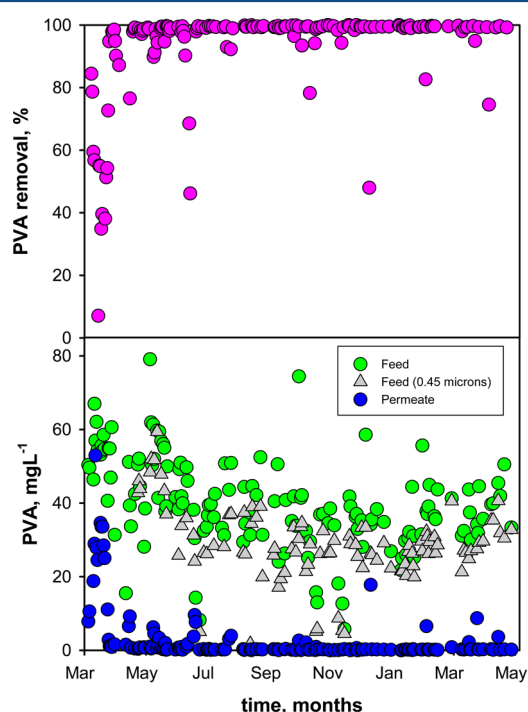


Figure 2. PVA removal and PVA in feed and permeate during the MBR piloting.

the PVC effluent, as was expected. COD and BOD₅ removal efficiencies also increased along PVA removal (Figure 3). Only

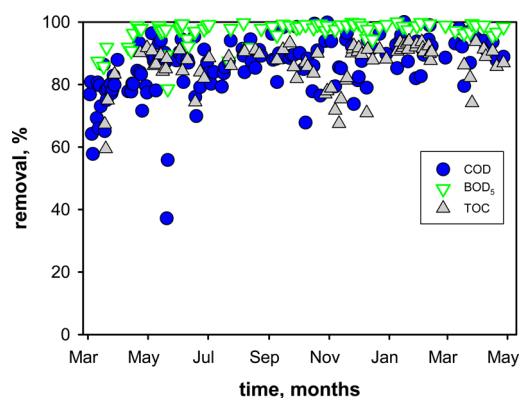


Figure 3. COD, BOD₅, and TOC removal efficiencies during the MBR piloting.

some events reduced biological efficiency, such as discontinuous feeding due to some problems arising from mechanical/electrical failures in the pilot and/or the PVC plants. Consequently, some episodes of higher TSS content (most of them as PVC particles due to low efficiency in the clarification step) led to higher COD values and certain bacterial inhibition episodes. However, the system was able to rapidly recover stability after these events in 1–2 days.

COD and TOC reduction values were more dependent on wastewater characteristics than PVA because removal efficiencies of the polymer were more stable despite different stops/intermittent operation periods occurring as a result of failures in the MBR or discontinuities in PVC production. Also, BOD₅ removal percentages were significantly influenced by the addition of antifoam product because its higher dosage led to higher BOD₅ values in the permeate when the antifoam pump did not work properly and the chemical had to be added manually (e.g., on May 20). Because antifoam is a surface active agent, its presence leads to lower air transfer ratios, thus lowering dissolved oxygen in the biosludge and therefore leading to lower biodegradation efficiencies. After complete biosludge adaptation to PVA, supernatant samples from biological reactors showed that no accumulation of the polymer was taking place under stable conditions. Therefore, subsequent foaming events were likely linked to the quality of the PVC effluent; higher TSS content in wastewater led to foam production. In addition, higher COD values were also measured, showing increased organic load during these periods. Although foaming events have already been reported during MBR treatment,¹⁷ the presence of PVA and PVC particles in the treated effluent increased this in particular, requiring closer monitoring on the performance.

In some occasions, foaming led to a significant solids decrease in the biological reactor, thus decreasing organics removal efficiencies (e.g., during the first days of May). This foam was also produced by the increase in TSS values feeding the MBR. In addition, intermittent feeding also led to instabilities and solids content decrease, especially when bacteria were not completely acclimatized to wastewater conditions. This fact had already been experienced at lab scale.⁵ After that period, solids content was not so dependent on instabilities because of nonfeeding or because high TSS and aluminum values were present in the wastewater. Therefore,

solids content grew, and waste was produced more frequently, also with the aim to deconcentrate Al (coming from the PCT) and PVC particles from biosludge. MLSS and MLVSS average values under stable performance conditions in the biological tanks were 11 and 9 g L⁻¹, respectively.

Recirculation ratio had a significant influence on MLSS content, as well as on denitrification treatment, as it will be more detailed next (section 3.1.2). Working at low recirculation ratios ($R < 4$) means lower total costs regarding capital expenditures (CAPEX) and operating expenditures (OPEX) because lower flows mean smaller pumps and lower energy cost during normal operation. However, low R values lead to high solids concentration in the membrane tank. This means higher fouling and more frequent chemical cleanings because permeability was seriously influenced as a result of the high solids accumulation inside the membrane tank (a more detailed explanation is found in section 3.1.3). Moreover, biosludge had to be purged more frequently to keep solids content below 15 g L⁻¹ and to avoid a high increase in TMP values.

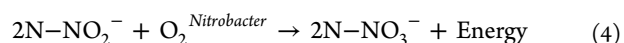
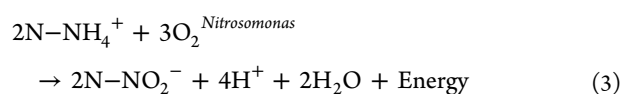
In short, PVA removal efficiencies were close to 100% for almost all the treatment after the first adaptation period. Under stable operating conditions, BOD₅ removal efficiencies were in the range of 95–100%, thus fitting the quality required for wastewater recovery. COD and TOC removal efficiencies were in the range of 85–95% and 85–90%, respectively, after the first adaptation period. These percentages were mainly dependent on stable conditions performance and PCT efficiency. However, the system showed high robustness during all the treatment in general because the biomass and the membrane did not suffer from irreversible damage despite different trouble events that happened during this pilot study.

3.1.2. Nitrogen Removal. Ammonia is used as an inhibitor to stop polymerization reaction after PVC resin production; therefore it is present in the PVC effluent. In aqueous medium, ammonia is in equilibrium with ammonium ions according to eq 2:

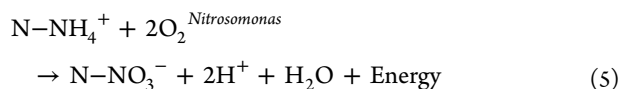


Because of its inhibition capacity during polymerization, this ion must be removed from the wastewater before reusing the effluent in the process. Therefore, besides PVA and BOD₅ removal, MBR treatment needs to be focused on total ammonium nitrification as well. In addition, nitrogen depletion along with denitrification treatment enables the production of a better quality effluent in terms of water discharge, especially when nitrogen can be concentrated in further polishing treatments such as a RO step.

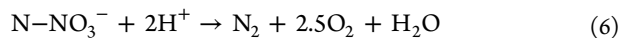
Nitrification mechanism is carried out through two different reactions: Ammonium is first converted into nitrites in the presence of *Nitrosomonas* bacteria; then, nitrites are oxidized to nitrates in the presence of *Nitrobacter* bacteria, according to eqs 3 and 4. Overall nitrification reaction could be summarized by eq 5.¹⁶



Overall nitrification reaction



However, the denitrification mechanism is taking place according to eq 6:



Dissolved oxygen and pH are the main parameters to be controlled during nitrification treatment to ensure good ammonium removal. Values of dissolved oxygen lower than 2 mg L⁻¹ may significantly reduce overall efficiency. Therefore, bioreactor 1 was either stirred or aerated for testing both anoxic and aerobic conditions, respectively.

As was addressed in our previous research,⁵ pH significantly dropped during biological treatment because of the inlet characteristics. Moreover, the nitrification mechanism also led to a higher amount of H⁺ in the medium according to eq 3, hence decreasing the pH and then nitrification efficiency. Thus, caustic soda was added to keep pH above 6.5.

As a result of different problems related to pH control during the first months of treatment, pH was not well-stabilized. At the same time, some episodes of discontinuous feeding were also experimented with, and the system needed more time to recover stability after discontinuities in terms of nitrogen removal when compared to PVA and COD removals, mainly during the first months of piloting. Therefore, total ammonium nitrification was not achieved until 4 months after the MBR start-up (Figure 4). Once the system was completely stable, instabilities produced by the PVC effluent characteristics or due

to significant changes in the food–microorganism ratio (*F/M*) values did not highly influence the overall system efficiency because the pilot was able to recover quickly from the different events that occurred, which would typically happen in a real installation. Under full-scale conditions, good pH and dissolved oxygen control would be enough to ensure complete ammonia nitrification and good nitrogen removal efficiencies in a short period of time due to the fact that different problems found during this pilot would be solved during MBR design and implementation.

During the first phase of piloting, ammonia removal efficiencies were in the range of 10–20%, even lower than 5% during instabilities (Figure 4). During treatment, nitrite resulted completely oxidized to nitrate (Figure 4). At low nitrification percentages, a low amount of nitrate was measured in the permeate ($\text{NO}_3\text{-N} < 6 \text{ mg L}^{-1}$). Then, the increase in the ammonium removal percentage from 10–20% to 50–60% after a first adaptation period; the $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration in the permeate also increased to 10–16 mg L⁻¹. MLSS content increase in the aerobic zone also improved overall nitrification/denitrification efficiency, especially during the first months of treatment. Finally, $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration increased up to 25–30 mg L⁻¹ when full nitrification conditions were achieved (July), and all ammonia was transformed into nitrate (Figure 4). As commented before, nitrification efficiency was delayed as a result of problems derived from pilot design and performance; therefore, treatment would be improved in a full-scale installation after wise equipment design and start-up following the herein addressed experience.

A second adaptation period was then required to remove successfully the nitrate formed after the nitrification step under anoxic conditions. Thus, almost zero ammonium and $\text{NO}_3\text{-N}$ in the range of 10–15 mg L⁻¹ were measured in the final permeate. Under stable conditions, nitrogen removal could be increased from 20–30% to 60–70% (Figure 4). Percentages even higher than 80% were obtained working at higher recirculation ratios (*R* = 6) thanks to the higher amount of nitrate available in the anoxic reactor coming from the aerobic zone. In this period (phase 3), total nitrogen in the permeate was reduced to 2–5 mg L⁻¹ (Figure 4). During the last phase of piloting (phase 4), with full aeration, nitrate concentration increased in the permeate in the absence of the denitrification step, with final values in the range of 27–37 mg L⁻¹. Therefore, total nitrogen removal efficiencies were in the range of 10–20%.

In good agreement with previous studies,^{18,19} nitrogen removal was more dependent on operational conditions and stable operation than COD and PVA abatement. As mentioned before, pH and dissolved oxygen were the main factors to be controlled during nitrification/denitrification treatment performance. When caustic soda was not added and pH decreased, ammonia depletion significantly dropped. Nitrogen removal was also affected by some episodes of intermittent feeding. However, the pilot was able to recover stability in a short period of time, achieving an almost complete removal of ammonia after some hours, demonstrating the high robustness of the system in the face of different events which may be commonly found in a full-scale treatment plant.

3.1.3. Ultrafiltration Step. Because of the increase in flux values, permeability values decreased with time (Figure 5). After recovery cleanings (methodology described in Supporting Information), permeability was efficiently recovered, meaning that fouling of membranes was reversed and good filterability of

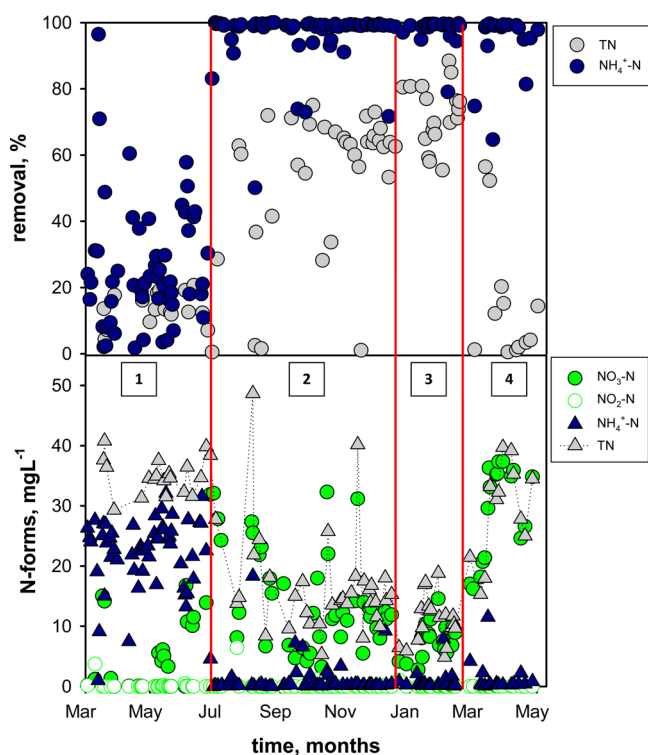


Figure 4. Total nitrogen and ammonium removal efficiencies, and nitrogen forms as a function of time during the MBR piloting: adaptation (1); nitrification/denitrification at *R* = 3 (2); nitrification/denitrification at *R* = 6 (3), and full aerobic conditions (4).

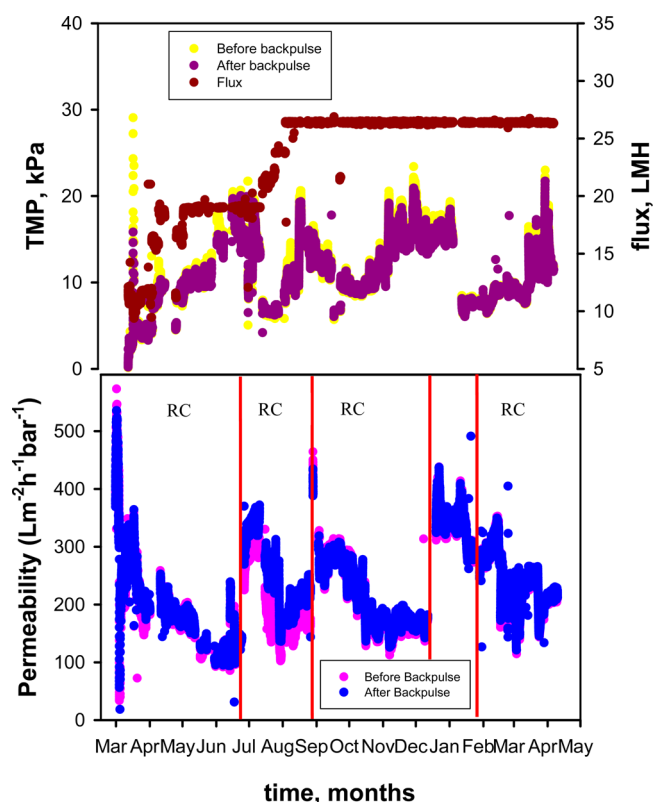


Figure 5. TMP, flux, and permeability values as a function of time during the MBR piloting.

biosludge was also achieved. Basic and acid cleanings were both needed for permeability recovery. Although organic fouling has a significant contribution, as was expected, the presence of different inorganic compounds coming from the PVC process also made it necessary to use acid reagents for fouling removal.

A stronger decrease of membrane permeability was observed at lower recirculation ratios (phase 2). Significant solids accumulation was found inside the membrane tank, which was expected according to the high increase in MLSS content that was measured in the membrane tank along this period of time. As a consequence, permeability decreased during these months. Some of these solids had completely blocked some parts of membrane fibers, leading to higher TMP values during ultrafiltration cycles. After emptying the membrane tank and cleaning it deeply with tap water, most of these solids could be completely removed. Therefore, permeability could be significantly enhanced. Working at low recirculation ratios means lower permeability values; therefore, lower membrane lifetime may be expected. As a consequence, recirculation ratios in the range of 4–6 should be adopted during real MBR treatment.

3.2. Reverse Osmosis Performance. **3.2.1. Permeate Quality.** A final permeate with conductivities lower than $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ was obtained over the whole pilot trial (Figure 6), thus fitting the quality required for wastewater reclamation in the polymerization step. Even at higher recovery percentages (during the third and fourth phases), conductivity was below the limits. The effect of reject recirculation was more pronounced in the first-pass permeate quality because of higher ion concentrations entering RO membranes. Hence, conductivity increased up to $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ from values in the range of $15\text{--}25 \mu\text{S cm}^{-1}$ at the beginning of the trials. In

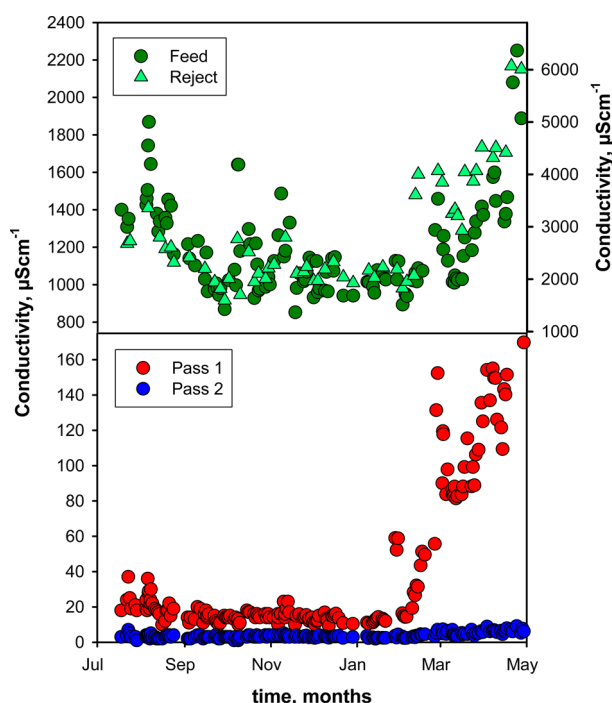


Figure 6. Conductivity evolution as a function of time during the RO piloting.

addition, higher conductivities in the feed were produced as a result of changes in PCT treatment and polymerization step at the PVC plant, which led to higher permeate conductivities. Therefore, conductivity values fluctuated more significantly during the third phase of the piloting. The same occurred with first-pass reject conductivity, increasing more rapidly during this period. However, maximum values were below the target limits imposed for water discharging at the PVC site in this area ($\text{Cl}^- \leq 35 \text{ g L}^{-1}$).

Second pass was less influenced because of the greater quality of the feed in terms of ions concentration; RO permeate always fitted target conductivity values (Figure 6). Final pH values were in the range of 5.5–6.5, which are consistent with the values of demineralized water used for PVC resins production. Thus, no pH adjustment would be required in a real treatment, reducing significantly the total cost of the process.

Total nitrogen and nitrate content in the permeate also increased as a result of reject recirculation, although these were much more influenced by the MBR performance. Working at full aerobic conditions, higher nitrogen and nitrate concentrations were fed because of the lack of denitrification during biological treatment as has previously been reported (Figure 7). However, water discharge requirements were always fitted in terms of reject disposal. Because there is no other requirement for fresh water use in the polymerization step regarding nitrate and nitrogen concentrations, permeate was of good quality for reuse in the PVC resin production process in both MBR configurations. Therefore, the need to develop both denitrification/nitrification treatments will be determined by the specific regulation in terms of reject discharge.

As a result of MBR stabilization and periods of instabilities, some quantities of ammonia were found in the effluent of the MBR in some occasions (Figure 4). However, values in the second-pass RO permeate were always below 0.5 mg L^{-1} , thus fitting the quality demanded for effluent reclamation ($\text{NH}_4^+-\text{N} < 2 \text{ mg L}^{-1}$). This means that RO membranes were able to

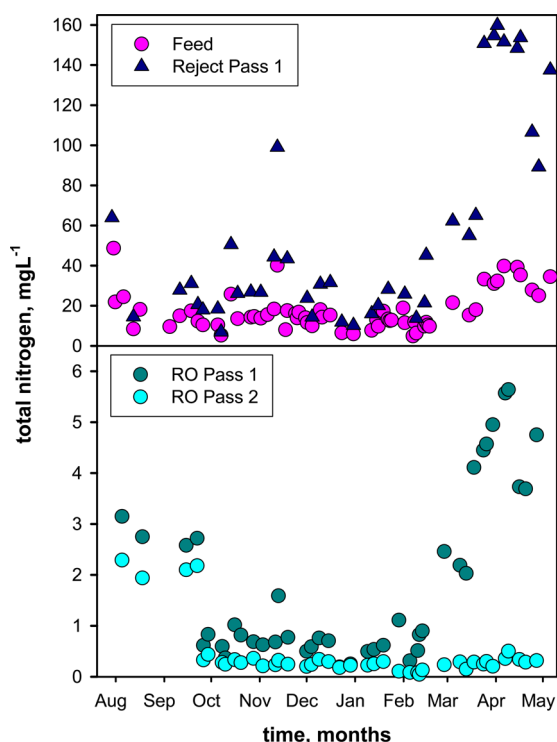


Figure 7. Total nitrogen evolution as a function of time during the RO piloting.

remove ammonia produced in the biological treatment when full nitrification was not achieved which may ensure the production of a good quality effluent in a real installation even when some trouble events might be found along biological treatment and low quantities of ammonia may enter RO membranes. However, these events may increase $\text{NH}_4^+\text{-N}$ values in the reject up to 30–40 mg L^{-1} , which means that especial attention should be required in terms of water discharge limits depending on the specific legislation. In the case of the PVC mill, considering that the final effluent represents the mixture of various water streams coming from other processes final values of ammonia content may be reduced below discharge limits for wastewater disposal.

After MBR treatment, the effluent feeding the RO step was of good quality in terms of PVA content. Because of some instabilities, some quantities of PVA were found in the MBR permeate. However, PVA was completely rejected by RO membranes, thus producing a final permeate with values lower than detectable limits. No impact on membranes performance was found after these events, although it is likely due to the low quantities of PVA entering RO and therefore the short duration of the exposition of the membrane to this polymer. In fact, it has previously been demonstrated that this compound interferes with membrane separation efficiency by blockage and crust formation during long periods of time.^{2,4} Thus, stable conditions and continuous operation at the MBR are required for ensuring a good quality permeate feeding the RO membranes.

Final permeate also fitted the quality imposed in terms of TOC content (Figure 8). As a result of the high efficiency shown during MBR performance in terms of TOC removal, values lower than 20 mg L^{-1} fed the RO treatment. Therefore, first- and second-pass permeate values were lower than 10 mg L^{-1} . Working at high organic removal rates at the biological

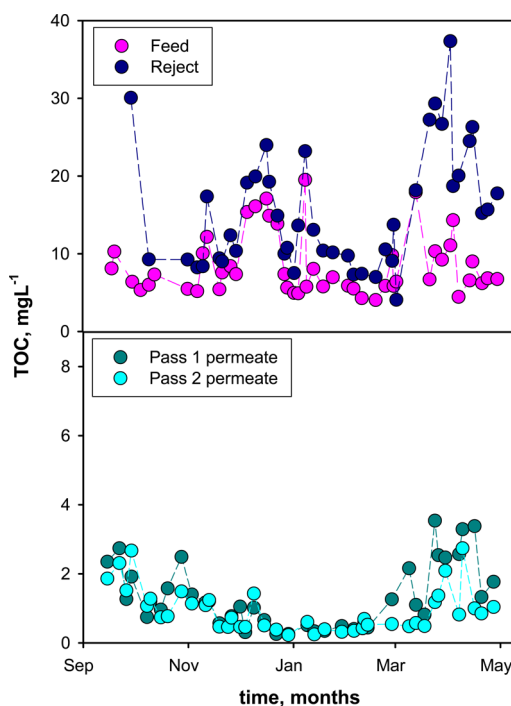


Figure 8. Total organic carbon evolution as a function of time during the RO piloting.

treatment, TOC could be reduced below the target value even before RO treatment. In addition, RO membranes could reduce residual COD coming from the MBR below detection limits. A more detailed analysis of the final effluent contents is showed in Table S3.

3.2.2. RO Membranes Performance. High-rejection RO membranes showed quite good performance in terms of fouling because permeability showed great stability during the entire pilot (Figure 9). Biocide shocks were done when MBR was stopped for maintenance/cleanings purposes, aiming to keep RO membranes in good condition and to avoid biofouling production.

As was expected, temperature had a significant influence on permeability values. At temperatures lower than 25 °C, this parameter decreased as a result of the higher pressure that is needed to produce the same amount of permeate. Because of the cost related to the PVC effluent cooling that is required prior to MBR treatment (as a result of the biology and the membrane material limitations), a high decrease in the inlet temperature is not expected at full scale. Moreover, temperatures lower than 25–30 °C could decrease biological efficiency, thus leading to lower quality permeate feeding the RO system in terms of organics presence. However, working at high temperatures (up to 30 °C) may lead to biofouling production because it could be seen during the piloting when microfilters installed prior to RO membranes were inspected and replaced because they showed a dark green color. Although MBR permeate was of good quality in terms of BOD_5 and COD values, most of this biofouling is likely to be formed in intermediate tanks and pipes installed in the pilot system as could have been appreciated on site, especially after stop periods and due to high temperature values taking place during treatment. Therefore, temperatures higher than 30 °C would not be recommended for full scale application; besides, biocide dosage would occasionally be required to avoid high biofouling

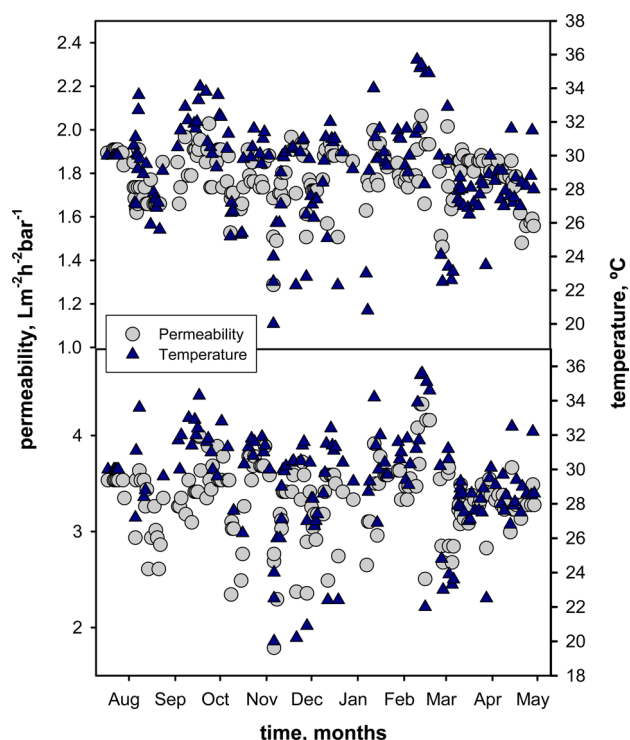


Figure 9. Permeability and temperature in first and second pass during RO piloting.

production. This biocide addition was also useful for membranes cleaning when biofouling appears to be the main contribution to total membrane fouling. Because pressure values were quite stable during the study, no chemical cleanings were done during treatment. This is expected when average membranes lifespan is compared with the relative short time of piloting (less than 10 months).

3.2.3. PVC Resins Polymerization Using Recycled Water.

Either standard demineralized water or recycled water produced comparable resins in terms of main physical properties (Table 2) when two different qualities (resins A and B) were tested. As a result, PVC effluent reuse in the polymerization step has been validated, which demonstrates water loop closure within PVC industry is feasible, and enables the possibility of decoupling resin production from fresh water use.

4. CONCLUSIONS

A good quality effluent in terms of the main target values set for water reclamation in the PVC polymerization step (i.e., $\text{PVA} < 1 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{N-NH}_4^+ < 2 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{BOD}_5 \approx 0$, conductivity $< 10 \mu\text{S cm}^{-1}$, $\text{TOC} < 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $\text{Al} < 0.1 \text{ mg L}^{-1}$) was obtained after treating the PVC effluent by combining MBR+RO technologies. The MBR system showed high robustness

(biological treatment as well as ultrafiltration step) against different events/instabilities because it recovered stability fast and produced permeate of high quality for being demineralized in the RO treatment. An almost total removal of PVA was achieved after proper biosludge culture acclimatization, with BOD_5 removals close to 100% and COD and TOC abatement results in the ranges of 85–95% and 85–90%, respectively. Under stable conditions and with adequate pH and dissolved oxygen control, ammonia was completely nitrified to nitrate. By increasing the recirculation ratio from 3 to 6, nitrogen removal could be increased from 60–70% to 80% under anoxic–aerobic conditions. Without denitrification treatment, this efficiency dropped to the 20%.

Hollow fiber membranes showed quite good behavior during piloting because TMP values were shown very stable. Permeability significantly dropped when working at low recirculation ratios, although it could be very well recovered after recovery cleanings.

Two-pass RO permeate quality was within specifications under both full aerobic and anoxic/aerobic conditions in the MBR. Furthermore, high-quality PVC resins were obtained at pilot scale when the recycled water was used as fresh water during the polymerization process.

Main operational parameters and requirements for a full scale plant design in a PVC plant ($\sim 100 \text{ m}^3/\text{h}$) were obtained: anoxic+aerobic MBR treatment working at $\text{HRT} = 6 \text{ h}$, $\text{SRT} = 15\text{--}20 \text{ days}$, $R > 4$, and flux = $22\text{--}26 \text{ LMH}$, with pH control by caustic soda addition, continuous phosphorus dosage, and foaming control; and two pass+two RO polishing treatment stages at a 60–75% recovery with temperature not above 30°C along with antiscalant dosage and biofouling control by biocide addition. Furthermore, the possibility of using a nonadapted biosludge culture for the biological treatment and the high robustness of the system against industrial effluent variability would allow development of an efficient system for wastewater reclamation within the PVC industry.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.iecr.6b00913](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00913).

MBR hollow fiber membranes characteristics, MBR CIP cleanings characteristics, MBR recovery cleanings procedure, and MBR+RO effluent analysis. (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +34 91 394 4645. Fax: +34 91 394 4243. E-mail: cnegro@quim.ucm.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Table 2. PVC Resins Characteristics Using Standard and Recycled Water during Polymerization Trials

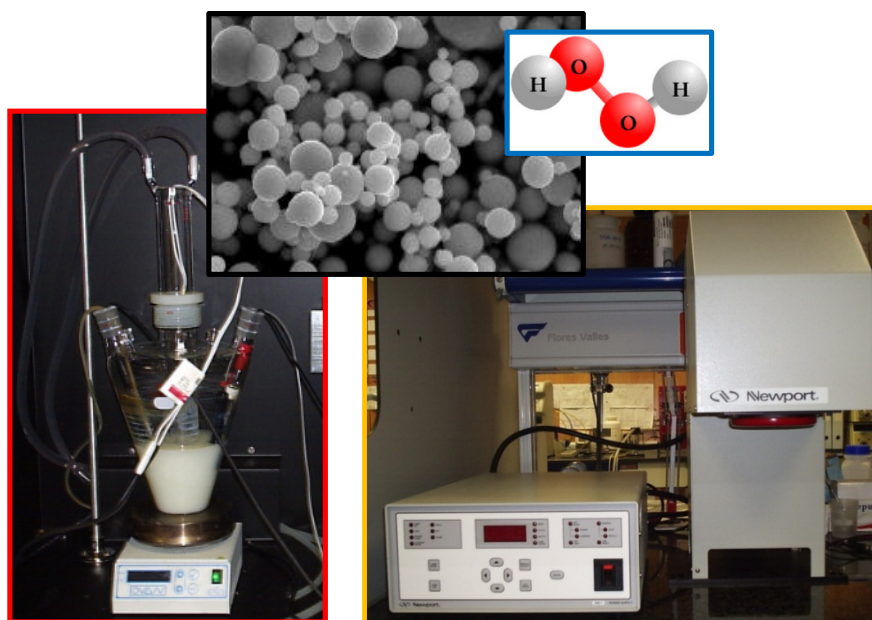
	resin A		resin B	
	standard demin. water	MBR+RO recycled water	standard demin. water	MBR+RO recycled water
bulk density (g mL^{-1})	0.559 ± 0.071	0.561 ± 0.004	0.531 ± 0.006	0.532 ± 0.002
porosity (%)	17.5 ± 1.9	18.2 ± 0.28	20.35 ± 0.35	20.35 ± 0.21
colour (WI)	69.5 ± 0.99	71.2 ± 2.1	70.85 ± 0.92	71.3 ± 0.57
granulometry (d_{50} , μm)	160.5 ± 2.1	163.0 ± 2.8	119.0 ± 4.2	120.5 ± 0.7

■ ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under grant agreement no. 608490.

■ REFERENCES

- (1) Huang, K.-Y.; Wang, C.-T.; Chou, W.-L.; Shu, C. M. Removal of Polyvinyl Alcohol Using Photoelectrochemical Oxidation Processes Based on Hydrogen Peroxide Electrogenation. *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, 1–9.
- (2) Sun, W.; Chen, J.; Chen, L.; Wang, J.; Zhang, Y. Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol. *Chemosphere* **2016**, *155*, 57–61.
- (3) Balyan, U.; Sarkar, B. Modeling of permeate flux decline during ultrafiltration of polyvinyl alcohol in a batch cell. *Desalin. Water Treat.* **2014**, *52*, 7495–7506.
- (4) Lin, S. H.; Lan, W. J. Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects membrane type and operating conditions. *Sep. Technol.* **1995**, *5*, 97–103.
- (5) Blanco, L.; Hermosilla, D.; Blanco, A.; Swinnen, N.; Prieto, D.; Negro, C. Assessment of the Performance of Membrane Bioreactors Applied to the Treatment of Industrial Effluents Containing Poly(vinyl alcohol). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 5442–5449.
- (6) Lozier, H. J.; Fernandez, A. Using a membrane bioreactor/reverse osmosis system for indirect potable reuse. *Water Sci. Technol.: Water Supply* **2001**, *1*, 303–313.
- (7) Qin, H. J.; Kekre, K. A.; Tao, G. H.; Oo, M. H.; Wai, M. N.; Lee, T. C.; Viswanath, B.; Seah, H. New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage. *J. Membr. Sci.* **2006**, *272*, 70–77.
- (8) Farias, E. L.; Howe, K. J.; Thomson, B. M. Effect of membrane bioreactor solids retention time on reverse osmosis membrane fouling for wastewater reuse. *Water Res.* **2014**, *49*, 53–61.
- (9) Dolar, D.; Gros, M.; Rodriguez-Mozaz, S.; Moreno, J.; Comas, J.; Rodriguez-Roda, I.; Barceló, D. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *239*–240, 64–69.
- (10) Ordóñez, R.; Hermosilla, D.; San Pío, I.; Blanco, A. Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill. *Water Sci. Technol.* **2010**, *62*, 1694–1703.
- (11) Hoinkis, J.; Deowan, S. A.; Panten, V.; Figoli, A.; Huang, R. R.; Drioli, E. Membrane Bioreactor (MBR) Technology – a Promising Approach for Industrial Water Reuse. *Procedia Eng.* **2012**, *33*, 234–241.
- (12) Xiao, Y.; Chen, T.; Hu, Y.; Wang, D.; Han, Y.; Lin, Y.; Wang, X. Advanced treatment of semiconductor wastewater by combined MBR–RO technology. *Desalination* **2014**, *336*, 168–178.
- (13) Lee, Y. W.; Lee, J.; Rittmann, B. E.; Chung, J. Wastewater recycling at an electronics company using a combined system of membrane bioreactor and reverse osmosis membrane processes. *Can. J. Civil Eng.* **2011**, *38*, 762–771.
- (14) Eaton, A. D., et al., Eds.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Public Health Association, American Water Works Association: Washington, DC, 2005.
- (15) Finley, J. H. Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings. *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 1925–1927.
- (16) von Sperling, M.; de Lemos Chernicharo, C.A. *Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions*; IWA: London, 2005.
- (17) Brik, M.; Schoeberl, P.; Chamam, B.; Braun, R.; Fuchs, W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochem.* **2006**, *41*, 1751–1757.
- (18) Arévalo, J.; Ruiz, L. M.; Pérez, J.; Gómez, M. A. Influence of operational variables on nitrogen removal in two full-scale MBR systems. *Desalin. Water Treat.* **2013**, *51*, 4839–4846.
- (19) Han, S.-S.; Bae, T.-H.; Jang, G.-G.; Tak, T.-M. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 2393–2400.



PUBLICACIÓN III

L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, C. Negro

“The application of ZVI microspheres to catalyse the photo-Fenton treatment of PVC plant effluents. Kinetics study and biodegradability enhancement”

Enviado: Journal of Hazardous Materials

Manuscript Number:

Title: The application of ZVI microspheres to catalyse the photo-Fenton treatment of PVC plant effluents. Kinetics study and biodegradability enhancement.

Article Type: Research Paper

Keywords: PVC effluents, PVA degradation, biodegradability enhancement, photo-Fenton, ZVI microspheres

Corresponding Author: Mrs. Daphne Hermosilla, PhD

Corresponding Author's Institution: Complutense University of Madrid

First Author: Laura Blanco, Master

Order of Authors: Laura Blanco, Master; Daphne Hermosilla, PhD; Ángeles Blanco, PhD; Carlos Negro, PhD

Abstract: The photo-Fenton treatment of PVC process effluents, which contain PVA, using zero valent iron (ZVI) microspheres as catalyst, is herein assessed in terms of optimizing both $[H_2O_2] \times [COD]$ and $[H_2O_2]/[Fe^0]$ concentration ratios. PVA was completely degraded after 5 minutes of 450W-UV photo-Fenton treatment without modifying the natural pH of this wastewater. In addition, COD and TOC removal efficiencies after 30 minutes of treatment were 94% and 86%, respectively, using the stoichiometric concentration ratio $[H_2O_2] \times [COD] = 2.125$. Iron sludge production was completely avoided as no ferrous ion, nor total iron, were detected in the treated wastewater.

The alternative application of solar radiation achieved an almost complete removal of PVA after 150 minutes: although lower COD removal efficiencies were obtained, the BOD₅/COD ratio increased from 0.26 to 0.48. In short, the addressed results, including no iron-sludge production and no need to initially adjust wastewater pH, together with the use of two environmental friendly and relatively cheap reagents (hydrogen peroxide and ZVI microspheres), and a cheap and abundant source of light (the sun), make the solar photo-Fenton process a potentially feasible pre-treatment alternative for PVC industry effluents, and other PVA-containing wastewater, before further biological and/or membrane treatment stages for water reclamation and re-use purposes.

Daphne Hermosilla
Department of Agricultural and Forest Engineering
University of Valladolid
Campus Duques de Soria
42005 Soria, Spain

December 1st, 2016

Dear Editor,

Please find herewith enclosed the manuscript entitled “The application of ZVI microspheres to catalyse the photo-Fenton treatment of PVC plant effluents. Kinetics study and biodegradability enhancement”, written with L. Blanco, A. Blanco, and C. Negro as co-authors, which is submitted to be considered for its publication in “Journal of Hazardous Materials”. The total number of words is 4799. The manuscript has 2 tables and 9 figures.

This study provides a comprehensive understanding of the treatment of PVA-containing effluents by photo-Fenton processes using zero-valent iron microspheres as catalyst. Very good results were achieved by using UV radiation to assist the process. In addition, no iron-sludge production and no need to initially adjust the pH, together with the use of the sun as a cheap and abundant source of light, address solar photo-Fenton process as a feasible pre-treatment for PVC industry effluents before performing further polishing treatment stages for water reclamation.

Thank you for your consideration and assistance regarding this submission. I kindly remain at your disposal for any further question about our work.

Looking forward for your reply, yours sincerely,

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'D. Hermosilla', written on a light blue background.

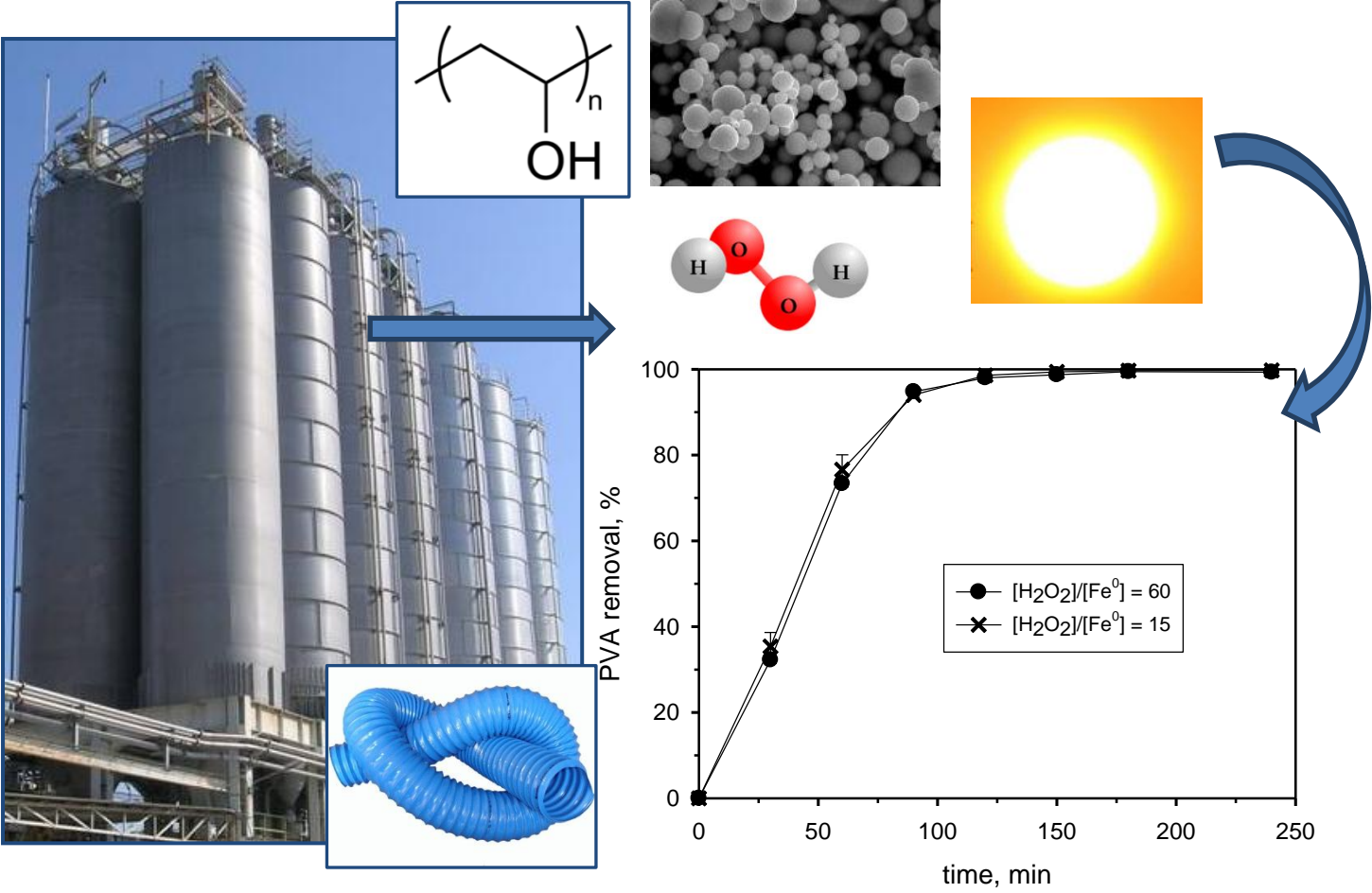
Prof. Daphne Hermosilla, Ph.D.

Statement of novelty

The high water consumption level of the PVC industry, especially in regions suffering scarcity, demands the implementation of efficient effluent treatment alternatives that have not yet been developed nowadays, because the presence of PVA limits the application of conventional treatments. Particularly, the Fenton method is a relatively cheap and environmentally friendly advanced oxidation process, although iron sludge generation and the need to adjust the pH limit treatment feasibility. Therefore, the use of zero-valent iron microspheres as the catalyst of Fenton reaction may greatly limit these drawbacks and provide a good quality effluent to be further polished by other technologies.

Highlights

- PVA was completely removed and very high COD and TOC removals were obtained.
- No Iron sludge was produced and no pH adjustment was required.
- It is a feasible pre-treatment for PVC industry effluents.



The application of ZVI microspheres to catalyse the photo-Fenton
treatment of PVC plant effluents. Kinetics study and biodegradability
enhancement.

Laura Blanco¹, Daphne Hermosilla^{1,2*}, Ángeles Blanco¹ and Carlos Negro¹

*1 Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Sciences, Complutense University
of Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain.*

*2 Department of Agricultural and Forest Engineering, University of Valladolid, Campus
Duques de Soria, 42005 Soria, Spain,*

* Corresponding author:
Tel.: +34 91 394 4247, Fax: +34 91 394 4243, e-mail: dhermosi@ucm.es

Abstract

The photo-Fenton treatment of PVC process effluents, which contain PVA, using zero valent iron (ZVI) microspheres as catalyst, is herein assessed in terms of optimizing both $[H_2O_2] \times [COD]$ and $[H_2O_2]/[Fe^0]$ concentration ratios. PVA was completely degraded after 5 minutes of 450W-UV photo-Fenton treatment without modifying the natural pH of this wastewater. In addition, COD and TOC removal efficiencies after 30 minutes of treatment were 94% and 86%, respectively, using the stoichiometric concentration ratio $[H_2O_2] \times [COD] = 2.125$. Iron sludge production was completely avoided as no ferrous ion, nor total iron, were detected in the treated wastewater.

The alternative application of solar radiation achieved an almost complete removal of PVA after 150 minutes: although lower COD removal efficiencies were obtained, the BOD_5/COD ratio increased from 0.26 to 0.48. In short, the addressed results, including no iron-sludge production and no need to initially adjust wastewater pH, together with the use of two environmental friendly and relatively cheap reagents (hydrogen peroxide and ZVI microspheres), and a cheap and abundant source of light (the sun), make the solar photo-Fenton process a potentially feasible pre-treatment alternative for PVC industry effluents, and other PVA-containing wastewater, before further biological and/or membrane treatment stages for water reclamation and re-use purposes.

Keywords: PVC effluents, PVA degradation, biodegradability enhancement, photo-Fenton, ZVI microspheres.

1. Introduction

Polyvinyl alcohol (PVA) is used as a dispersing agent in the polymerization process of polyvinyl chloride (PVC). Therefore, PVA is typically present in the effluents of PVC plants, remaining in centrifugal mother liquid (CML) after the separation of the PVC product by centrifugation. CML is the main effluent out-flowing the polymerization reactor. Besides PVC production, PVA is also used in the textile and other manufacturing industries, and as an ophthalmic lubricant in the pharmaceutical sector. Therefore, PVA may be found in many industrial effluents that need to be adequately treated before their discharge [1].

PVA-containing effluents are usually treated by conventional physico-chemical processes, therefore requiring high quantities of chemicals and expensive post-treatments when more recalcitrant compounds, or even more toxic by-products, are formed in the medium [2, 3]. Particularly, membrane post-treatments have already been tested in PVC plants, but the presence of PVA caused fast membrane fouling [4, 5].

On the other hand, PVA has been found to be biodegradable by both aerobic and anaerobic biological treatments [6, 7]; but very specific conditions must be used for assuring a good biological degradation efficiency. That is, particular very stable operation conditions are required, and these are not often found in many real industrial wastewater effluents. Particularly, foam production is a main problem [8, 9] limiting the efficiency of the treatment.

Other technologies such as wet air oxidation [10, 11] or gasification in super critical water [12] have been successfully applied for treating PVA-containing effluents; but these processes need to work at very high temperature to address good removal efficiencies, which also implies a higher overall treatment cost.

Advanced oxidation processes (AOPs), may provide efficient treatment alternatives for PVA-containing wastewater. In fact, heterogeneous catalytic oxidation [13, 14], ozone treatment [3], electrochemical oxidation [15], γ -ray irradiation with H_2O_2 [16], or UV+ H_2O_2 electro-generated by the application of activated carbon fibre cathodes [1], have been found to efficiently degrade PVA. This way, the current limitation to its further membrane treatment could be minimized. Moreover, biodegradability could be enhanced by the γ -ray irradiation pre-treatment of PVA-containing effluents [5], thus facilitating further biological treatment of the effluent.

In particular, Fenton processes have been shown among the faster AOPs to degrade contaminants [17-19]; besides it implies the use of reagents that are safe to be handled and environmentally friendly. Centrifugal mother liquid from a PVC plant has already been treated efficiently by the air-Fenton process in terms of PVA removal [5]; but chemical oxygen demand (COD) removal resulted lower than 65%, therefore requiring further treatment. Photo-Fenton processes assisted by UV radiation have been reported to enhance both COD removal efficiency and mineralization [20-22]; but pH adjustment to acid values (3-5) was required to address good results, therefore leading to higher treatment cost and salts content in the medium. In addition, iron sludge generation, and its consequent disposal, are other meaningful drawbacks limiting the application of Fenton processes to wastewater treatment [23].

Heterogeneous Fenton processes using zero valent iron (ZVI) as catalyst can be used to overcome these limitations [24-26]. Moreover, very good results have also been reported without acidifying the initial neutral pH value of the wastewater to be treated [24], and solar radiation has also been proven to be a successful cheaper technology than UV one. Despite these promising features, very few references have reported results for the treatment of PVA-containing effluents by Fenton processes, and

they were mainly applied to polish wastewater from the textile desizing industry [27, 28]. No previous research publications have been found assessing the application of solar radiation or the use of ZVI microspheres as catalyst.

Therefore, the main objective of this study is to assess the efficiency of photo-Fenton processes applied to the PVA-containing effluent of a PVC industrial plant. The AOP process would facilitate the further treatment of the effluent by biological and/or membrane processes in order to reuse the final effluent in the PVC plant. The designed treatment is based on using ZVI microspheres as the catalyst, whether with the assistance of UV or solar radiation. A simple kinetics model for PVA removal is also intended. Finally, the enhancement of wastewater biodegradability was assessed aiming to properly design suitable combinations of chemical and biological treatments.

2. Material and methods

2.1. Material and analytical methods

2.1.1. Reagents and the preparation of solutions

All analytical grade chemicals were supplied by MERCK (Darmstadt, Germany) and PANREAC (Barcelona, Spain). All solutions were prepared using Milli Q grade water and stored in light-resistant pyrex glass bottles in the dark.

ZVI microspheres with an average particle size of 1 μm providing a surface area of 800 m^2/kg (ZVI microspheres 800) were supplied by BASF (Ludwigshafen, Germany), and had the following composition: >98.3% of Fe, <1% of C, <1% of N, and <0.7% of O. The structure of these Fe^0 microspheres has previously been reported in Barndök *et al.* (2016) [24], as analysed by scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-6400) coupled with energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy (EDS system).

2.1.2. Wastewater characteristics

Industrial wastewater from a PVC plant was used to perform the trials. Its average composition is: pH = 7.9; conductivity = 1775 μScm^{-1} ; total soluble solids < 50 mgL^{-1} ; soluble COD = 270 mgL^{-1} ; TOC = 86.4 mgL^{-1} ; [PVA] = 51.9 mgL^{-1} .

2.1.3. Instrumentation and analytical methodologies

All analyses were made according to the standard methods for the examination of water and wastewater [29]. COD was measured by the standardized colorimetric method at 600 nm using an Aquamate-spectrophotometer (Thermo Scientific AQA 091801, Waltham, USA), and determinations were corrected considering the residual concentration of H_2O_2 that was measured in dissolution according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [20]. Total organic carbon (TOC) was measured by catalytic oxidation on cerium oxide at 850 °C in a TOC/TN analyzer multi N/C[®] 3100 from Analytik Jena AG (Jena, Germany).

H_2O_2 concentration was measured using the titanium sulphate spectrophotometric method [30], and Fe^{2+} concentration was determined by the 1,10-phenanthroline colorimetric method [31] using ammonium fluoride as a masking agent for Fe^{3+} in order to avoid its potential interference in measurements. Total soluble iron concentration was determined under acidic conditions reducing Fe^{3+} to Fe^{2+} iron adding hydroxylamine.

The concentration of PVA was measured by the iodometrical method reported by [32] using an UV-visible spectrophotometer to determine the color produced in the reaction of the polymer with iodine in the presence of boric acid. PVA concentration is obtained from the calibration curve representing absorbance values as a function of PVA concentration.

The determination of biological oxygen demand (BOD₅, 20 °C, 5 days) was performed according with the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [29] and using the PolySeed® inoculum (HACH, Loveland, CO, USA).

2.2. Experimental procedures

2.2.1. ZVI UV-photo-Fenton process

Experiments were performed using a high-pressure mercury immersion lamp of 450W nominal power from ACE-glass (Model 7825-30, Vineland, USA) vertically located in the centre of a quartz glass vessel reactor with magnetic stirring and a cooling jacket to prevent lamp heating; all this system was placed inside a photochemical safety cabinet (ACE-glass, Vineland, USA). The total power radiated in the visible and UV regions was 159.4W (47.5% and 52.5%, respectively). Major emission bands (>3%) were located at 578.0 nm (12.5%), 546.1 nm (15.4%), 435.8 nm (12.7%), 404.5 nm (6.9%), 366.0 nm (16.1%), 313.0 nm (8.3%), 302.5 nm (4.5%), and 253.7 nm (3.6%). A total photon flux of $1.1 \cdot 10^{20}$ photons/s was calculated to flow, as described in [33], in the photochemical reactor. Light intensity was recorded using a radiometer (UV-Elektronik, UV-VIS Radiometer RM-21, Ettlingen, Germany), resulting in 186 mW/cm² between 315 to 400 nm at the mid-height of the UV-lamp and 1.5 cm from the light source, which was the actual distance between sample and irradiation source. The UV lamp was switched on as hydrogen peroxide was added (reaction time = 0).

The reactor was filled up with 2 L of wastewater that were stirred using a magnetic device at room temperature during each trial, and pH was not adjusted. The optimum dose of H₂O₂ required to totally oxidize the organic matter of the solution has been selected based on the theoretical stoichiometric relation to the initial COD value in the medium, that is 2.125 [34], although higher (2.625) and lower (1.625) ratios were

also assessed. An $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0]$ ratio equal to 60 was selected to perform the trials because this has previously been reported as optimum [26]. ZVI microspheres were directly added to the medium at the precise weight to provide the designed initial concentration ratio to the added content of hydrogen peroxide (35% w/v).

An aliquot of the reacting solution was withdrawn from the reactor at different time intervals during each experimental run. Half of each sample was filtered through 0.45 micron to measure PVA, H_2O_2 , Fe^{2+} and total soluble iron contents; whereas the other half was neutralized to $\text{pH} \approx 9$ using 2N NaOH to stop the reaction before filtering it through 0.45 micron before measuring COD, TOC, BOD_5 , pH, conductivity, and redox potential.

2.2.2. ZVI solar photo-Fenton process

In this case, experiments were carried out in a stirred discontinuous reactor of 0.1 L placed in a Solar Simulator, supplied by Newport (Irvine, USA), equipped with a 1000 W/m^2 Xe-lamp fitted in its upper part. A dark screen covered the device to prevent radiation escapes. Light intensity or power can be appropriately pre-selected for each experiment and a filter is used to correct the illuminator out to obtain a solar spectrum under ideal conditions (ASTM E490-73a). The total power radiated in the visible and UV regions was 106.5W (51.7% and 48.3%, respectively). Major emission bands (>3%) were located at 578.0 nm (17.4%); 546.1 nm (16.0%); 435.8 nm (10.9%); 404.5 nm (7.5%); 366.0 nm (6.3%); 334.1 nm (4.4%); 313.0 nm (3.9%); 302.5 nm (3.7%); 296.7 nm (3.6%); 289.4 nm (3.2%); 280.4 nm (3.0%); and 253.7 nm (3.6%). The total photon flux radiated in the photochemical reactor was $6.8 \cdot 10^{19}$ photons/s. The measurement of light intensity resulted in 98.9 mW/cm^2 between 315 to 400 nm at the mid-surface of the Xe lamp, and 12 cm apart from the light source, which is the actual distance between sample and irradiation source.

The Xe lamp was switched on as hydrogen peroxide was added to the solution (time = 0). A ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}] = 2.125$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 696 \text{ mgL}^{-1}$) was selected based on the theoretical stoichiometric relation between the initial COD of the solution and the H_2O_2 required to totally oxidize its organic matter content [34]; as well as on the previous results that were achieved for the UV photo-Fenton treatment of this PVA processing plant effluent. $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0]$ ratios of equal to 60 and 15 ($[\text{Fe}^0] = 19$ and 76 mgL^{-1} , respectively) were assessed in the trials. The same procedure and measurements than in the ZVI UV-photo-Fenton trials were performed.

2.3. Statistical analysis

One-way ANOVAs were run (SigmaPlot 11, SPSS Inc.) to determine the significant level of the addressed differences among different experimental conditions. *Post hoc* all pairwise comparisons were performed using Tukey's test ($P < 0.05$). Non-linear and log-transformed linear regressions were also used to explain the evolution of certain variables along treatment time and to estimate the kinetics of processes.

3. Results

3.1. ZVI UV-photo-Fenton treatment efficiency

ZVI microspheres were effective assisting the photo-Fenton treatment of the PVC effluent, reaching COD removal efficiencies in the range of 85-95% depending on the added amount of hydrogen peroxide (Figure 1). The more peroxide concentration was used, the more COD removal was achieved because a higher amount of OH^\bullet radicals was generated in the medium. Although significant differences were not found among COD removal efficiencies at different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}]$ ratios before 30 minutes of treatment; a significant 8% higher removal of the COD was shown for $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}] =$

2.125 in comparison to 1.625 after 50 minutes of treatment performance. Increasing $[H_2O_2]$ to a ratio 2.625 times the COD just increased a non-significant 1% the reduction of the COD.

Very good final mineralization results, ranging from the 84 to the 89%, were also achieved by this treatment (Figure 1). An 84.4% TOC removal was achieved for $[H_2O_2]/[COD] = 2.625$, whereas it reached the 72.8% for $[H_2O_2]/[COD] = 1.625$, after 20 minutes of treatment; but this difference did not resulted statistically significant. A ratio $[H_2O_2]/[COD] = 2.125$ could therefore be selected as the optimum value to perform this treatment when high mineralization percentages must be achieved in combination with the best COD removal results. Slight better TOC removal efficiencies were achieved at longer treatment times when hydrogen peroxide concentration was increased in the media (data not shown in figures).

The reductions of COD and TOC in the medium during its photo-Fenton treatment could be represented by an n^{th} order reaction kinetics (equations 1 and 2):

$$\frac{d[COD]}{dt} = -k_{COD} \cdot [COD]^n \quad (1)$$

$$\frac{d[TOC]}{dt} = -k_{TOC} \cdot [TOC]^n \quad (2)$$

where k_{COD} and k_{TOC} are precisely the reaction rate constants for COD and TOC abatements, respectively. Considering a pseudo-first-order model and reordering equations 1 and 2, these may be simplified as follows:

$$\ln \frac{[COD]}{[COD]_0} = -k_{COD} \cdot t \quad (3)$$

$$\ln \frac{[TOC]}{[TOC]_0} = -k_{TOC} \cdot t \quad (4)$$

where $[\text{COD}]_0$ and $[\text{TOC}]_0$ are the initial concentrations of COD and TOC, in mgL^{-1} , respectively, and t is reaction time in seconds. Plotting $\ln([\text{COD}]/[\text{COD}]_0)$ and $\ln([\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0)$ versus time, reaction rate constants k_{COD} and k_{TOC} (min^{-1}) are obtained as the slope values of the adjusted linear regressions. As it was expected, higher reaction rate constants were obtained for COD removal, even when higher $[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{COD}]$ ratios were used (Table 1).

The catalyst was not degraded and no ferrous ion and total iron contents were measured in the final effluent in all the experiments. After 5 minutes running the process, the pH decreased from its initial value of 7.9 to final values of ≈ 6 (Figure 2). This pH decrease might have been caused by the formation of several short-chain organic acids such as acetic and oxalic acids [19, 26]. According to Bossmann *et al.* (2001) [35], oxalic acid was found in the medium during PVA treatment by heterogeneous photocatalysis using the iron (III) - exchanged zeolite Y + H_2O_2 system; whereas oxalic acid, formic acid, and formaldehyde were not found present in the effluent during its homogeneous photocatalytic treatment using ferrous ion as catalyst. Formic acid could also be formed in the medium after PVA irradiation, as it has previously been reported by [11] when treating PVA by wet air oxidation.

Nevertheless, pH tended to stabilize or even slightly increase along the reaction after this first steep decrease that was produced in the initial 5 minutes of treatment, which could mean that some acids might have even been degraded or mineralized. Furthermore, the presence of different inorganic compounds in the medium, such as several carbonates, may also act as a pH buffer; so pH could be therefore controlled to avoid catalyst degradation [24]. As a consequence, no sludge production was found after performing the experiments, meaning an overall cost saving in terms of iron sludge disposal and final effluent neutralisation. In addition, pH adjustment was not required

when treating these effluents with H_2O_2 in combination with ZVI microspheres playing the role of the catalyst; unlike what has been reported for classical Fenton processes, where optimal working pH values are usually much lower [19-21].

All tested $[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{COD}]$ ratios were able to completely remove PVA from wastewater after 5 minutes of treatment, showing no significant differences among each other. In this case, the lowest $[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{COD}]$ ratio would be enough for this purpose. As a result, a short photo-Fenton pre-treatment could efficiently be proposed to completely remove PVA from real industrial wastewater in order to efficiently implement other technologies, such as biological or membrane processes, for further treatment without suffering from the interference of the presence of this polymer.

In addition, no sludge production could significantly improve the overall treatment efficiency in terms of its cost and environmental concerns. Therefore, the overall removal efficiency that is achieved in this process would not have to be sacrificed, as when conventional photo-Fenton processes are applied, due to the need of working at lower pH values and deal with iron sludge disposal [19].

3.2. ZVI solar-photo-Fenton treatment efficiency

An almost complete PVA degradation was achieved after 120 min of treatment regardless the used $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0]$ ratio (Figure 3). In addition, using ZVI microspheres to catalyze the process very greatly reduced the amount of catalyst and salts content in the media in comparison to the traditional use of ferrous sulfate [5].

Significant differences in COD removal were found between performing this treatment at $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 15$ (COD removal $\approx 30\%$) and $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$ (COD removal $\approx 20\%$); although these were only addressed after allowing very long treatment

time (>180 minutes; Figure 4). On the other hand, TOC removal non-significantly just increased less than a 4% between both treatment configurations (Figure 4).

Therefore, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$ could be selected as the optimal value to run this treatment taking into account that higher catalyst amounts will significantly increase the treatment cost when PVA degradation and mineralization are not going to be improved; and reaction time should be prolonged much in order to further reduce a 10% of the COD. In fact, some oxi-recalcitrant short-chained compounds [19] are expected to be found in the medium after PVA was completely degraded. In addition, several refractory compounds may also be present in the wastewater due to the very complicated composition of the PVC processing plant effluent [5]. As a result, the removal efficiency of COD and TOC did not result very high. However, a slight increase in the mean oxidation number of carbon ($\text{MOC} = 4 - 1.5 \cdot \text{COD}/\text{TOC}$) [20, 36] was detected when using the $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$ concentration ratio with respect to $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 15$ trials ($\text{MOC} = -0.11$ to 0.36 , respectively); meaning that a slightly higher amount of aliphatic hydrocarbons have been produced in the second case.

pH did not decreased along treatment as much as in the case of using UV radiation to assist the process, which might has likely been the result of the addressed lower amount of acids that were formed in the medium. Moreover, H_2O_2 was not consumed in more than the 24 % of the added amount after 4 hours of reaction (Figure 5). Therefore, further experiments were performed just using the consumed amount of H_2O_2 during the previous assays, and the same amount of ZVI microspheres, corresponding to that added in $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$ trials; but herein providing an $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] \approx 15$.

As a result, PVA removal rate decreased in comparison to when the stoichiometric ratio between the added H_2O_2 concentration and the initial COD value of

the wastewater was used, although it also resulted almost complete allowing longer reaction time (250 min; Figure 6). After 150 minutes of the process, 13 mgL⁻¹ of PVA were still found in the wastewater. At this time, COD and TOC removals were just of the 13% and 6%, respectively (Figure 6); although they achieved the same figures than when performing trials at [H₂O₂]/[Fe⁰] = 60 prolonging reaction time.

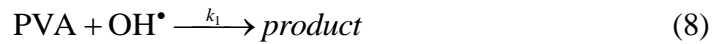
The evolution in time (t) of the removal of PVA concentration ([PVA]) in aqueous solution may be represented by the following n^{th} order reaction kinetics:

$$\frac{d[\text{PVA}]}{dt} = -k_{\text{PVA}} \cdot [\text{PVA}]^n \quad (6)$$

where n is the order of reaction, and k_{PVA} is the reaction rate constant. Considering a pseudo-first order reaction, this equation turns into the following:

$$\ln \frac{[\text{PVA}]}{[\text{PVA}]_0} = -k_{\text{PVA}} \cdot t \quad (7)$$

Therefore, reaction rate constant k_{PVA} (min⁻¹) could be obtained as the slope of the linear regression set between the plotted values of $\ln([\text{PVA}]/[\text{PVA}]_0)$ versus reaction time (Figure 7B). As a result, Table 2 shows the obtained reaction rate constants and the very good R^2 values (0.89-0.99) that were addressed for the fitted regressions considering different sets of [H₂O₂] and [Fe⁰] for running the trials. These results are in agreement with the model proposed by Huang *et al.* (1993) [1] for the photoelectrochemical oxidation of synthetic water containing PVA, that is:



where S_i are scavenging molecules such as intermediates, H₂O₂ in excess, OH[•], and HO[•]₂. After developing the model, and taking into account that PVA concentration was lower than hydrogen peroxide's (as it is for the effluent considered in this study for treatment), the final equation was simplified to a pseudo-first-order reaction rate.

Likewise, Zhang and Yu (2004) [16] also found that PVA removal followed pseudo-first order kinetics at low PVA initial values ($\approx 40 \text{ mgL}^{-1}$) when treating synthetic wastewater containing this polymer by γ -ray irradiation.

As in the same case of UV-photo-Fenton trials, COD and TOC removal results also fitted both pseudo-first order kinetics models (Figure 8). The resulting reaction rate constants are also shown in Table 2. As it was expected, when the reagents dosage is increased, reaction rate constants increase, and removal efficiencies of PVA, COD and TOC therefore also increase as a result of its faster oxidation. In addition, k_{TOC} values were lower than k_{COD} and k_{PVA} ones, which emphasizes PVA's degradation pathway through several intermediate compounds rather than completely mineralize into CO_2 generation.

Regarding iron leaching, no ferrous ion and total iron contents were found in the medium after all the tested treatments, which implies a photo-Fenton heterogeneous contribution. As a consequence, no iron sludge was actually generated, which means that PVA could completely be removed from PVC plant effluents without the need to carry on further treatment for sludge disposal. Moreover, working at the original neutral pH values of this wastewater enables the chance to further treat the effluent with other technologies, such as biological or membranes processes, without requiring pH adjustment costs. In short, not implying the application of high temperatures and pressures to run this treatment, and the possibility of using a cheaper and abundant energy source such as solar radiation is, instead of UV or gamma irradiation, may represent a very promising alternative technology for wastewater re-use in terms of providing a lower overall cost and high treatment efficiencies.

3.3. Assessing wastewater biodegradability increase after a ZVI solar-photo-Fenton pre-treatment of PVC plant wastewater.

Low COD and TOC removal percentages were achieved by the ZVI solar-photo-Fenton treatment of PVC plant wastewater even when longer treatment times were enabled; but it could represent an interesting pre-treatment if wastewater biodegradability is increased as the result of the oxidation of PVA, which may lead to the formation of shorter chain compounds that may more easily be degraded by biological processes.

In order to achieve this task, BOD₅ and the ratio BOD₅/COD were measured in different aliquots sampled along the performed ZVI solar-photo-Fenton treatment trials ([H₂O₂]/[Fe⁰] = 60; Figure 9). BOD₅/COD increased from an initial value of 0.264 to a final result of 0.468 after 150 minutes of treatment; whereas the increase of BOD₅ was steeper, rising from 57.5 mgL⁻¹ to 97.5 mgL⁻¹ along the same treatment time gap; that is, once PVA was completely removed from wastewater. As a result, more biodegradable compounds could have been formed in the media after PVA was broken into other simpler intermediate compounds. For example, Oh *et al.* (2009) [37] identified vinylacetic acid (C₄H₆O₂) as one of them as a product of the oxidation of PVA by persulfate activated with Fe(0). This by-product is an unsaturated carboxylic acid more biodegradable than PVA. Consequently, further treatments may be applied to improve COD and TOC removal efficiencies in terms of meeting wastewater re-use and/or discharge standards.

4. Conclusions

The use of ZVI microspheres as the catalyst of photo-Fenton processes resulted effective for treating effluents from PVC processing plants. PVA was completely removed from the wastewater after 5 minutes when UV radiation was used. COD and

TOC removals respectively resulted in the ranges of 86-95% and 84-89% after 30 minutes of optimum treatment.

PVA also resulted completely removed after 250 reaction minutes when solar radiation assisted the ZVI Fenton process. COD and TOC removal efficiencies reached 22% and 32%, respectively, under the best tested reaction conditions.

Kinetics assessment showed that PVA, COD and TOC removals followed the pseudo-first-order model and kinetics rate constants were dependent on Fenton's reagent dosages.

Wastewater biodegradability was enhanced by a 77% after its ZVI solar-photo-Fenton treatment, increasing the ratio BOD_5/COD from 0.264 to 0.468 after 150 minutes running the process.

In short, the combination of two environmentally friendly and relatively cheap reagents (hydrogen peroxide and ZVI microspheres) with the assistance of a cheap and abundant source of radiation (the sun) could provide an attractive alternative technology for the pre-treatment of effluents from PVC plants and other PVA-containing wastewater before implementing a biological process. In addition, no sludge production and no requirements in terms of pH adjustment could significantly reduce the overall cost of the process and salts content in the effluent.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under *grant agreement* n° 280756 (E4water).

References

- 1 [1] K.-Y. Huang, C.-T. Wang, W.-L. Chou, C.-M. Shu, Removal of Polyvinyl Alcohol
2 Using Photoelectrochemical Oxidation Processes Based on Hydrogen Peroxide
3
4 Electrogeneration, *Int. J. Photoenergy* 841762 (2013) 1-9 .
5
6
7 [2] W.-L. Chou, C.-T. Wang, K.-Y. Huang, Investigation of process parameters for the
8
9 removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation,
10
11 *Desalination* 251 (2010) 12-19.
12
13
14 [3] H. Selcuk, Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and
15
16 coagulation processes, *Dyes Pigments* 64 (2005) 217-222.
17
18
19 [4] S.H. Lin, W.J. Lan, Polyvinyl-alcohol recovery by ultrafiltration - effects of
20
21 membrane type and operating-conditions, *Separ. Technol.* 5 (1995) 97-103.
22
23
24 [5] Y. Sun, X. Hua, R. Ge, A. Guo, Z. Guo, D. Dong, W. Sun, Investigation on
25
26 pretreatment of centrifugal mother liquid produced in the production of polyvinyl
27
28 chloride by air-Fenton technique, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2013) 5797-5805.
29
30
31 [6] H. Schonberger, A. Baumann, W. Keller, Study Of Microbial Degradation Of
32
33 Polyvinyl Alcohol (PVA) In Wastewater Treatment Plants, *Am. Dyest. Rep.* August
34
35 (1997).
36
37
38 [7] R. Liu, X. Lu, Q. Tian, B. Yang, J. Chen, The performance evaluation of hybrid
39
40 anaerobic baffled reactor for treatment of PVA-containing desizing wastewater,
41
42 *Desalination* 271 (2011) 287-294.
43
44
45 [8] L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro, Assessment
46
47 of the Performance of Membrane Bioreactors Applied to the Treatment of Industrial
48
49 Effluents Containing Poly(vinyl alcohol), *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5442-5449.
50
51
52 [9] H. Yu, G. Gu, L. Song, Degradation of polyvinyl alcohol in sequencing batch
53
54 reactors, *Environ. Technol.* 17 (1996) 1261-1267.
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- [10] G.H. Chen, L.C. Lei, P.L. Yue, P.L. Cen, Treatment of desizing wastewater containing poly(vinyl alcohol) by wet air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1193-1197.
- [11] Y.S. Won, S.O. Baek, J. Tavakoli, Wet oxidation of aqueous polyvinyl alcohol solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 60-66.
- [12] B. Yan, C.-h. Wei, C.-s. Hu, C. Xie, J.-z. Wu, Hydrogen generation from polyvinyl alcohol-contaminated wastewater by a process of supercritical water gasification, *J. Environ. Sci.-China* 19 (2007) 1424-1429.
- [13] Y.X. Chen, Z.S. Sun, Y. Yang, Q. Ke, Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water, *J. Photoch. Photobio A* 142 (2001) 85-89.
- [14] L.-J. Hsu, L.-T. Lee, C.-C. Lin, Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂, *Chem. Eng.J.* 173 (2011) 698-705.
- [15] S. Kim, T.H. Kim, C. Park, E.B. Shin, Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode, *Desalination* 155 (2003) 49-57.
- [16] S.J. Zhang, H.Q. Yu, Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions, *Water Res.* 38 (2004) 309-316.
- [17] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.* 36 (2002) 1034-1042.
- [18] D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gasco, A. Blanco, The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review, *Environ. Sci. Pollut. R.* 22 (2015) 168-191.

- [19] D. Hermosilla, N. Merayo, R. Ordonez, A. Blanco, Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill, *Waste Manage.* 32 (2012) 1236-1243.
- [20] D. Hermosilla, M. Cortijo, C.P. Huang, The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 637-646.
- [21] D. Hermosilla, M. Cortijo, C.P. Huang, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3473-3481.
- [22] J.A. Giroto, R. Guardani, A. Teixeira, C.A.O. Nascimento, Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution, *Chem. Eng. Process.* 45 (2006) 523-532.
- [23] H.-S. Son, J.-K. Im, K.-D. Zoh, A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe-0) and UV light, *Water Res.* 43 (2009) 1457-1463.
- [24] H. Barndok, L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 112-121.
- [25] D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houlemare, K.C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl. Catal. B-Environ.* 63 (2006) 15-19.
- [26] L. Blanco, D. Hermosilla, N. Merayo, A. Blanco, Assessing the use of zero-valent iron microspheres to catalyze Fenton treatment processes, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* Under review (2016).
- [27] S.H. Lin, C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res.* 31 (1997) 2050-2056.

- [28] J. Shan, Y. Guan, Q. Zheng, J. Han, Q. Liu, Z. Pu, Application of Urea/H₂O₂ Activation-Oxidation System in Degradation of PVA and Desizing of Polyester/Cotton Fabric, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 860-867.
- [29] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989.
- [30] H. Pobiner, Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1423-1426.
- [31] H. Tamura, K. Goto, Yotsuyan.T, M. Nagayama, Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in presence of large amounts of iron(III), *Talanta* 21 (1974) 314-318.
- [32] J.H. Finley, Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1925.
- [33] X. Liang, X. Zhu, E.C. Butler, Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 168-176.
- [34] S.M. Kim, S.U. Geissen, A. Vogelpohl, Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 239-248.
- [35] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, M. Kantor, A. Goppert, L. Lei, P.L. Yue, A.M. Braun, Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 257-262.
- [36] N. Merayo, D. Hermosilla, C. Negro, A. Blanco, On-line FTIR as a novel tool to monitor Fenton process behavior, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 519-526.

[37] S.-Y. Oh, H.-W. Kim, J.-M. Park, H.-S. Park, C. Yoon, Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 346-351.

Table 1. Reaction rate constants of pseudo-first-order models considering COD and TOC removals by the ZVI UV-photo-Fenton treatment.

[H ₂ O ₂] x [COD]	COD removal		TOC removal	
	k x 10 ² (min ⁻¹)	R ²	k x 10 ² (min ⁻¹)	R ²
2.625	9.4	0.99	7.9	0.96
2.125	8.3	0.99	6.8	0.96
1.625	7.4	0.95	6.4	0.98

Table 2. Reaction rate constants of pseudo-first-order kinetics models for COD, TOC, and PVA removals by ZVI solar-photo-Fenton treatment. Further experiments were run adding the actual consumed hydrogen peroxide ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 158 \text{ mgL}^{-1}$) but the same amount of catalyst ($[\text{Fe}^0] = 19 \text{ mgL}^{-1}$) than in $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$ trials, where initially added $[\text{H}_2\text{O}_2] = 696 \text{ mgL}^{-1}$.

Reagents dosage	<u>COD removal</u>		<u>TOC removal</u>		<u>PVA removal</u>	
	$k \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	R^2	$k \times 10^4 (\text{min}^{-1})$	R^2	$k \times 10^2 (\text{min}^{-1})$	R^2
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$	1.4	0.95	6.7	0.96	3.1	0.98
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 15$	2.0	0.97	7.3	0.99	3.5	0.98
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 158 \text{ mgL}^{-1}$ $[\text{Fe}^0] = 19 \text{ mgL}^{-1}$	0.8	0.97	3.3	0.89	1.1	0.93

Figure 1. COD and TOC removals along the ZVI UV-photo-Fenton treatment applying different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}]$ ratios. Letters (a,b) identify different statistically significant groups (Tukey's test, $P < 0.05$).

Figure 2. pH and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ removal evolution along the ZVI UV-photo-Fenton treatment applying different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}]$ ratios.

Figure 3. PVA removal along the ZVI solar photo-Fenton treatment using different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0]$ ratios.

Figure 4. COD and TOC removals along the ZVI solar-photo-Fenton treatment using different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0]$ ratios. Letters (a,b) identify different statistically significant groups (Tukey's test, $P < 0.05$).

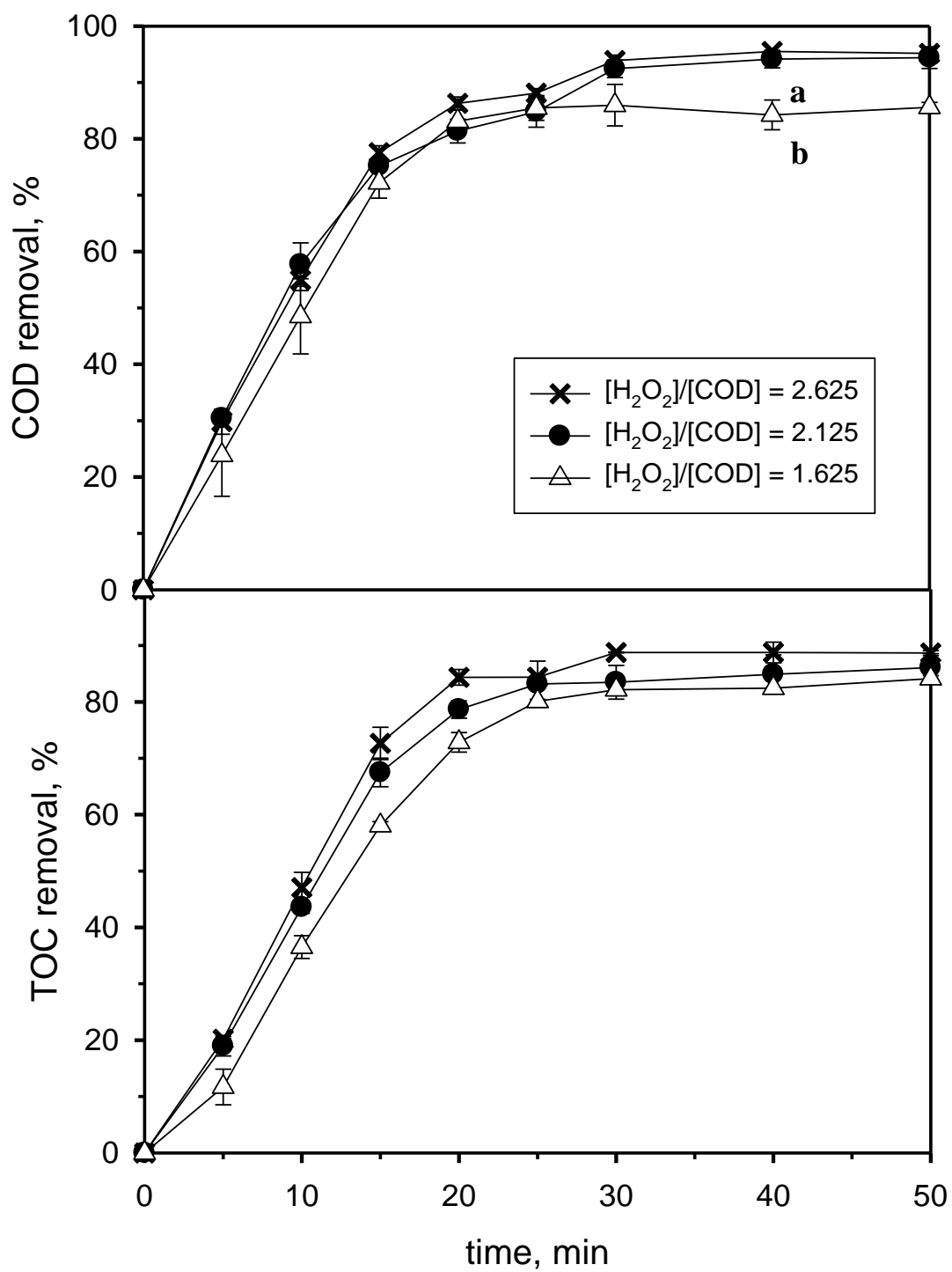
Figure 5. pH and H_2O_2 removal efficiency along the ZVI solar-photo-Fenton treatment of a PVC plant effluent testing the use of different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0]$ ratios.

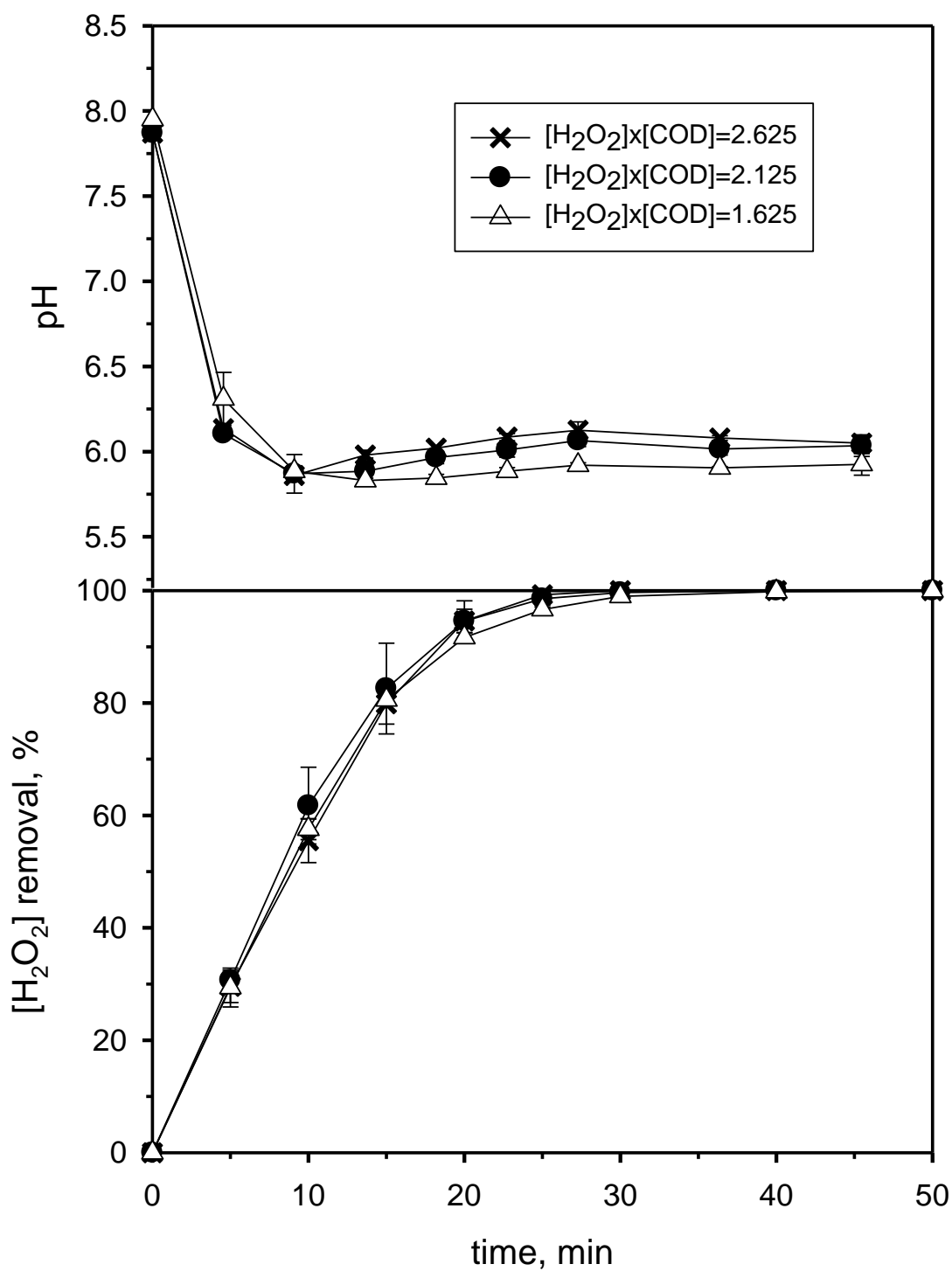
Figure 6. COD, TOC, and PVA removals along the ZVI solar-photo-Fenton treatment of a PVC plant effluent performed under the following experimental conditions: $[\text{Fe}^0] = 19\text{mgL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 158\text{mgL}^{-1}$.

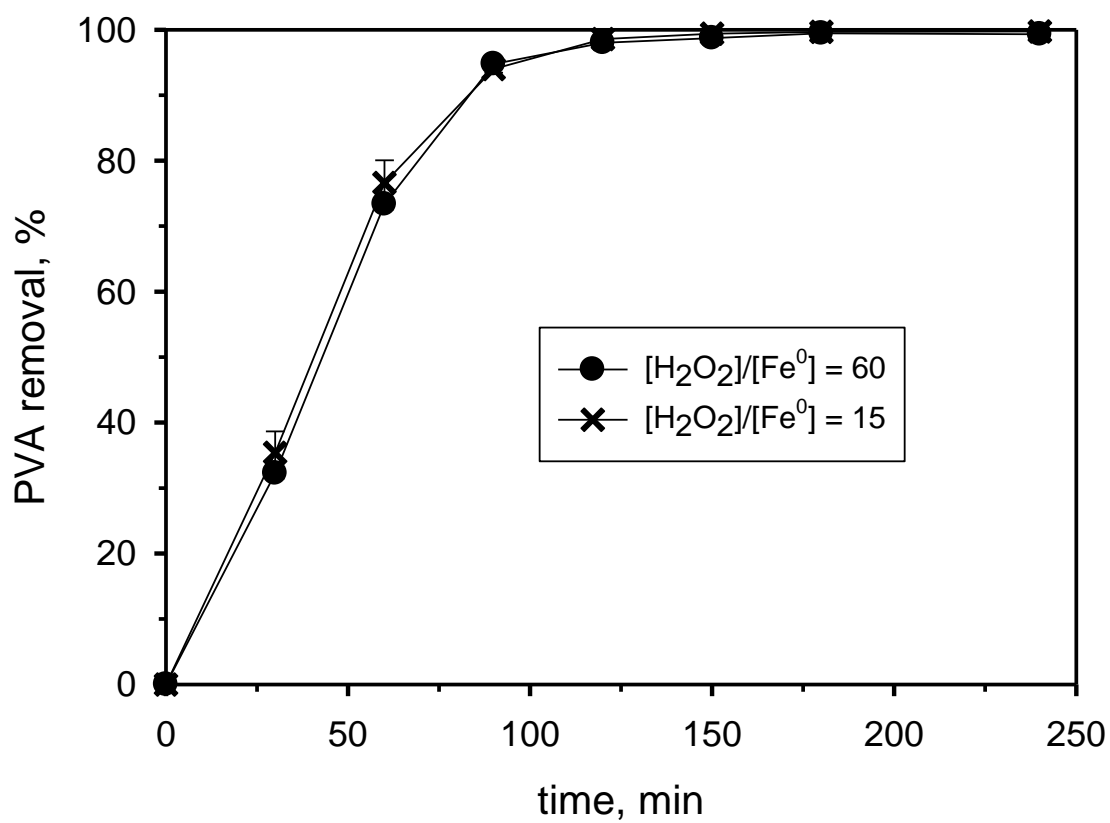
Figure 7. Polynomial model plot for normalized PVA concentration (A) and pseudofirst-order kinetics model plot for PVA removal (B) along reaction time when treating PVC plant wastewater by the ZVI solar-photo-Fenton process using different reagent and catalyst dosages. Further experiments were run adding the actual consumed hydrogen peroxide ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 158\text{mgL}^{-1}$) but the same amount of catalyst ($[\text{Fe}^0] = \text{mgL}^{-1}$) than in $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$ trials, where the initially added $[\text{H}_2\text{O}_2] = 696\text{mgL}^{-1}$.

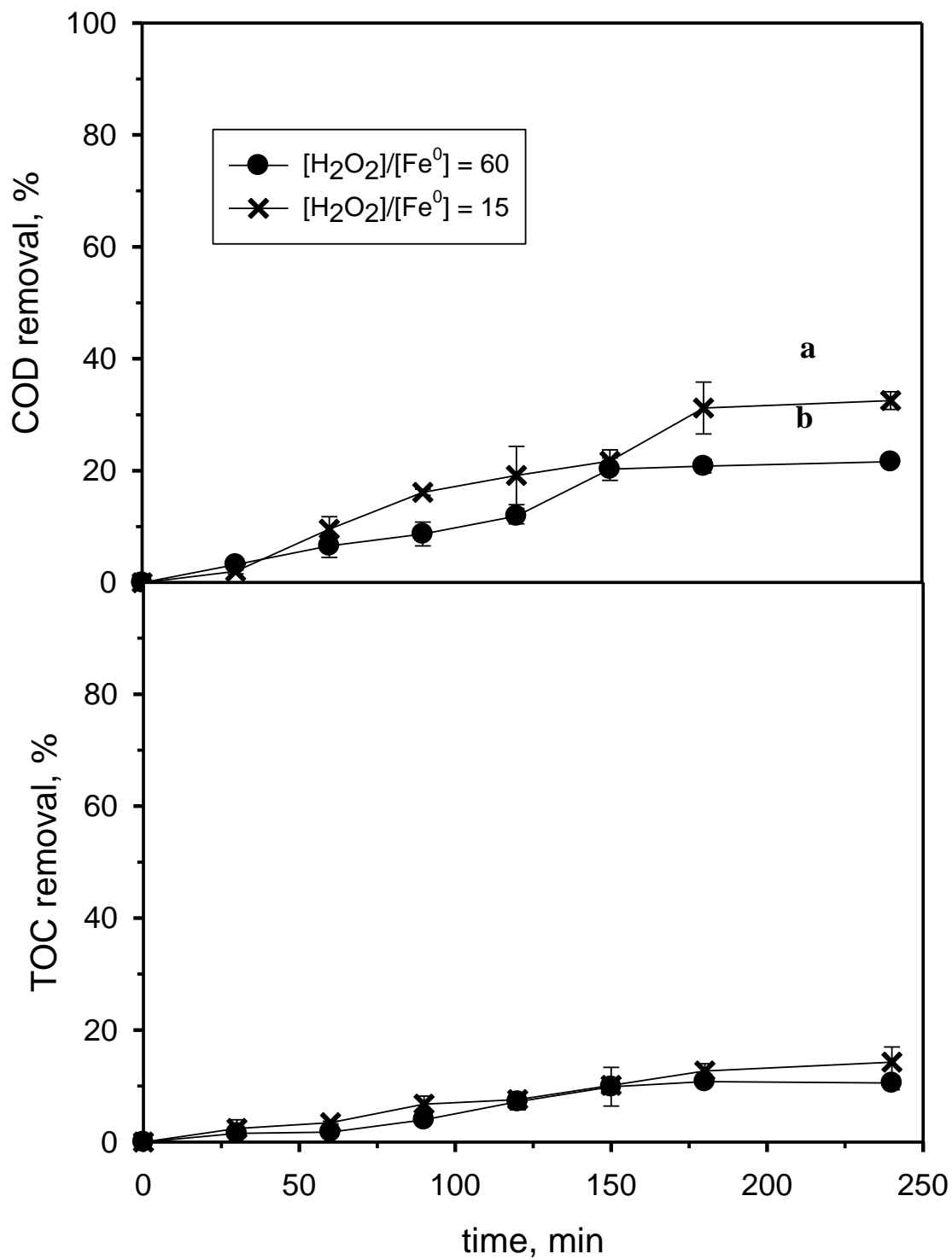
Figure 8. Pseudo-first-order kinetics model plots for COD and TOC removals along reaction time during the ZVI solar-photo-Fenton treatment of PVC plant wastewater using different reagent and catalyst dosages.

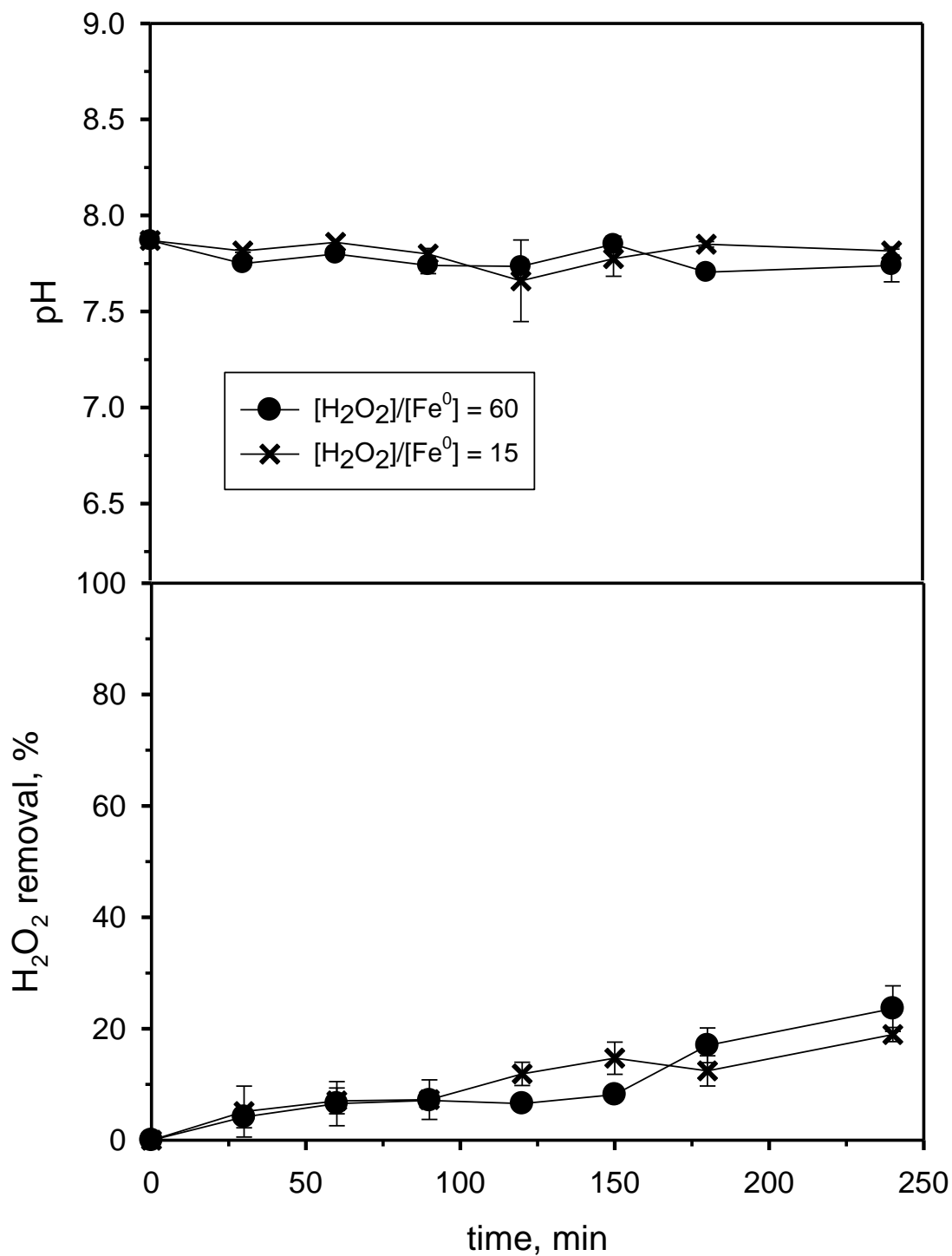
Figure 9. BOD₅ and BOD₅/COD ratio evolution along the ZVI solar-photo-Fenton treatment ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^0] = 60$) of wastewater from a PVC plant.

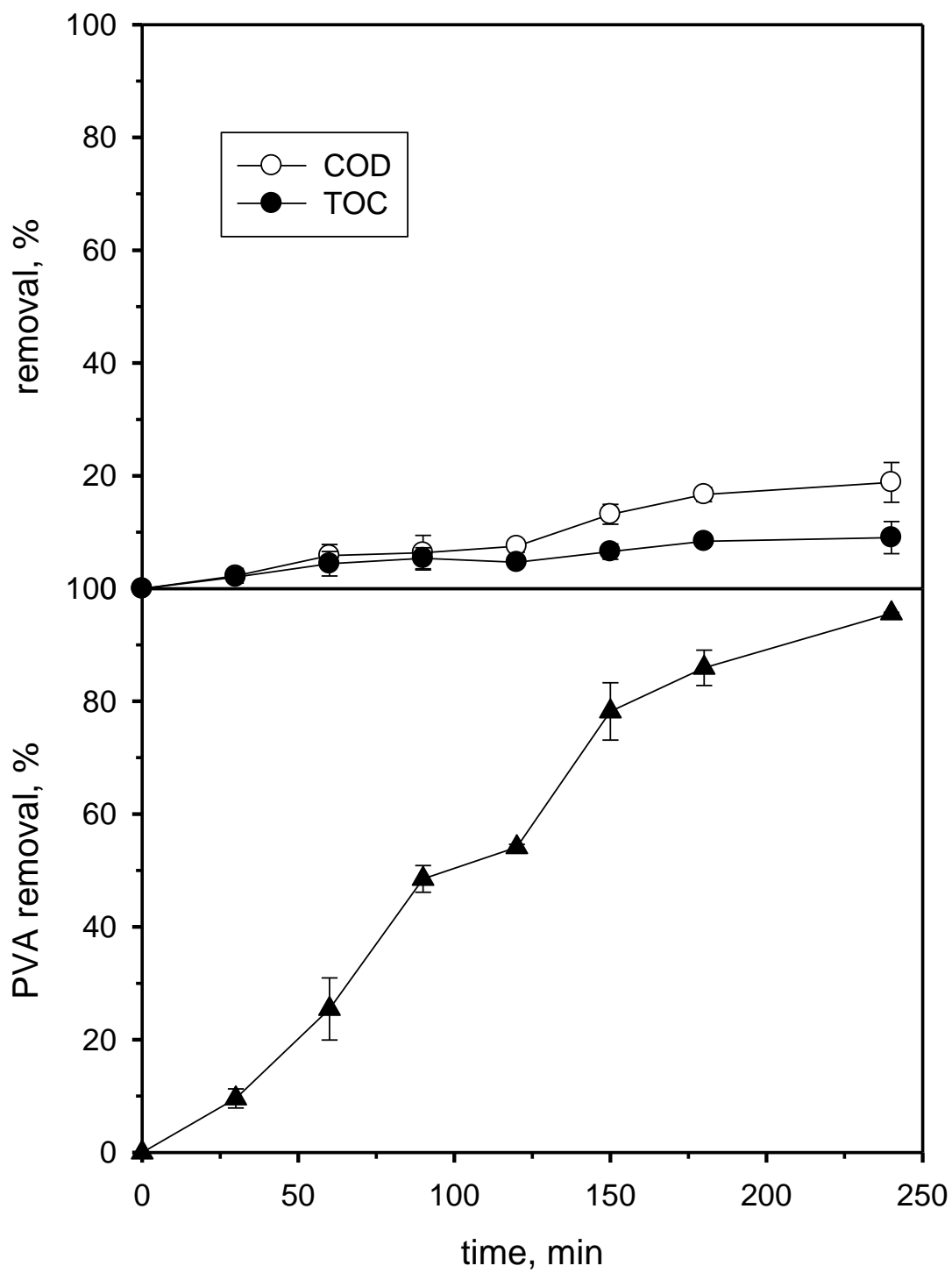


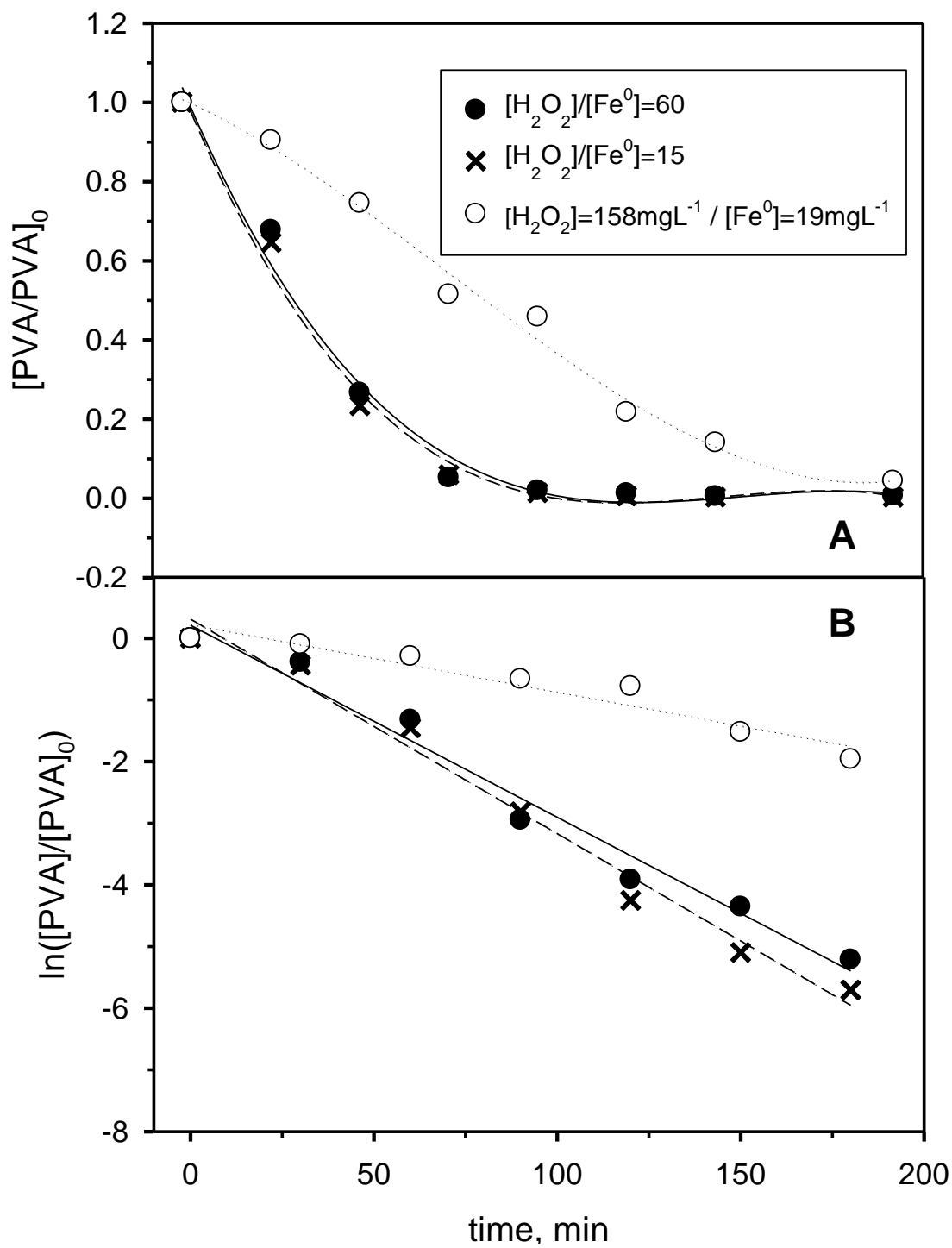


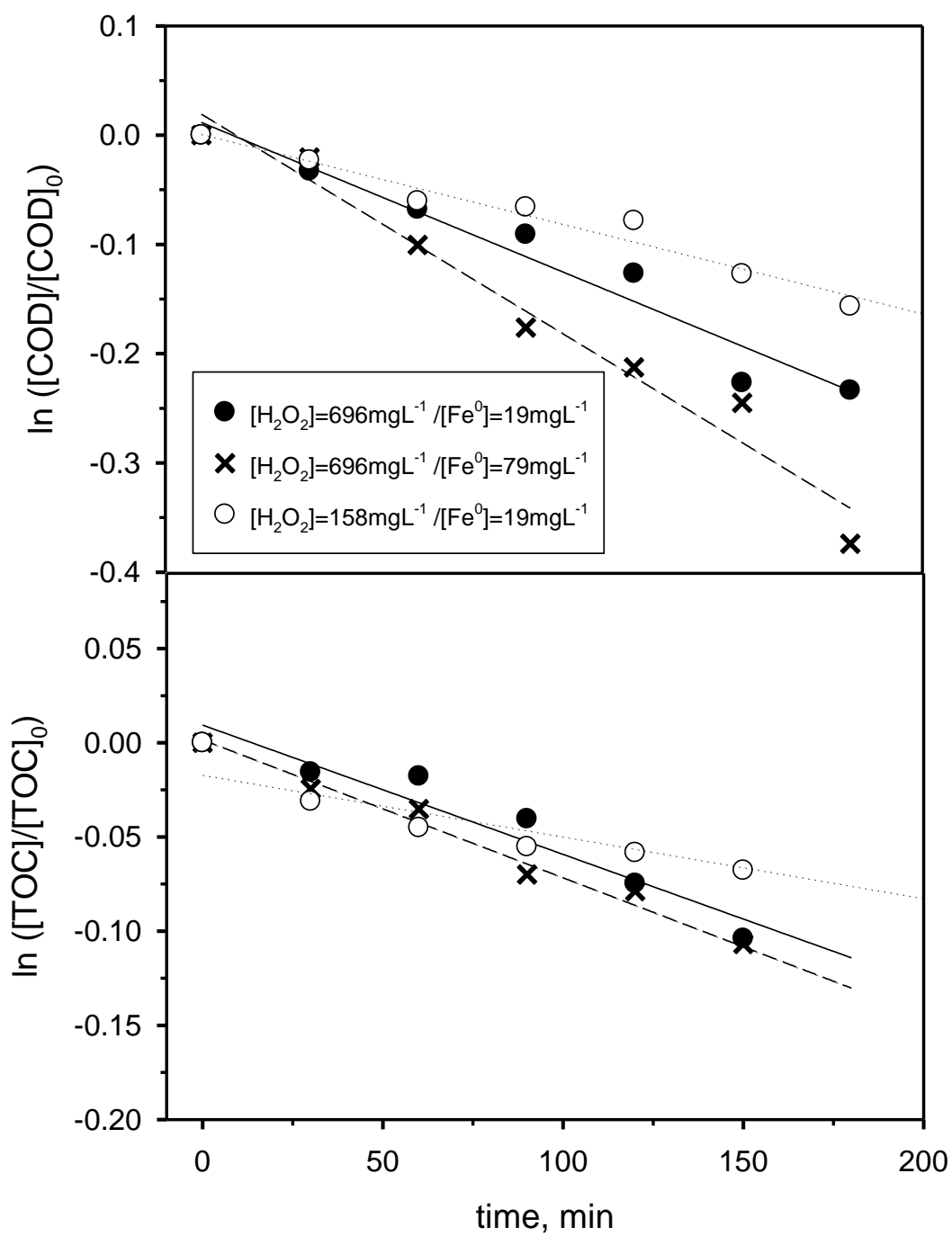


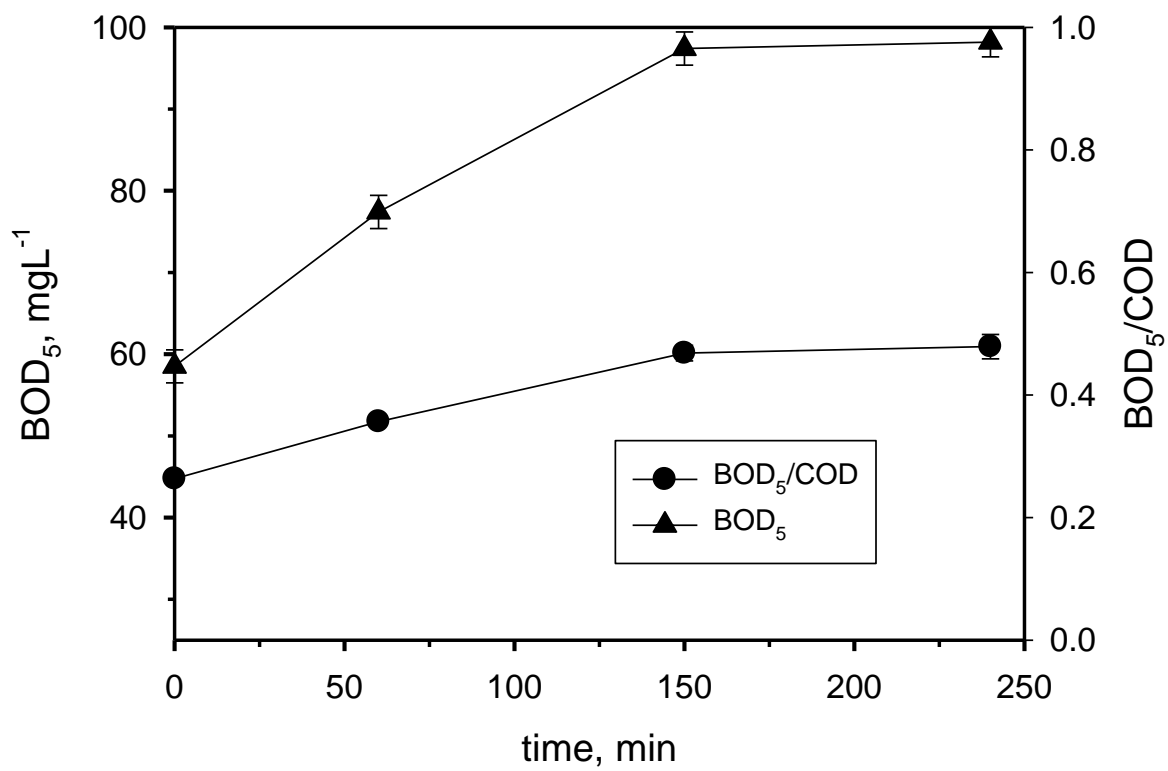














PUBLICACIÓN IV

L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro.

“Assessing demineralization treatments for PVC effluent reuse in the resin polymerization step”

Enviado: Environmental Science and Pollution Research

Environmental Science and Pollution Research

Assessing demineralization treatments for PVC effluent reuse in the resin polymerization step

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	ESPR-D-16-04153	
Full Title:	Assessing demineralization treatments for PVC effluent reuse in the resin polymerization step	
Article Type:	Research Article	
Keywords:	effluent reuse; PVC industry; polymerization process; polyvinyl alcohol; reverse osmosis; polyamide membranes; ionic exchange resins	
Corresponding Author:	Angeles Blanco Universidad Complutense de Madrid. Madrid, SPAIN	
Corresponding Author Secondary Information:		
Corresponding Author's Institution:	Universidad Complutense de Madrid.	
Corresponding Author's Secondary Institution:		
First Author:	Laura Blanco	
First Author Secondary Information:		
Order of Authors:	Laura Blanco	
	Daphne Hermosilla	
	Carlos Negro	
	Nathalie Swinnen	
	David Prieto	
	Angeles Blanco	
Order of Authors Secondary Information:		
Funding Information:	European Union (FP7/2007-2013-608490)	Not applicable
Abstract:	<p>To reduce fresh water consumption in a polyvinyl chloride (PVC) plant the effluent from a biological treatment must be demineralized to be re-used in the resin polymerization process. This is a critical process, since the quality and the stability of the PVC resins are highly controlled by the water quality used in the process. Main target values are the following: Conductivity < 10 μScm^{-1}; TOC < 10 mgL^{-1} and Al < 0.1 mgL^{-1}. To achieve this quality, several reverse osmosis membranes from different materials and suppliers were used and compared during the demineralization treatment. Polyamide membranes showed higher salt rejection and comparable flux and permeability when compared to cellulose acetate membranes. Two pass reverse osmosis treatment was necessary to reach conductivities lower than 10 μScm^{-1}. On the other hand, a good quality effluent for being reused was also obtained combining RO and ionic exchange resins. Results showed that good quality PVC resins in terms of colour, granulometry, porosity and bulk density, were obtained when demineralised water from two pass reverse osmosis was used as fresh water, proving the feasibility of the effluent reuse in the PVC industry.</p>	
Suggested Reviewers:	G H Chen Hong kong University of Science and Technology ceghchen@ust.hk Expert in the topic	
	Evan Diamadopoulos	

	Technical university of Crete diamad@dssl.tuc.gr
	Ahmed Basha Central Electrochemical Research Institute basha@cecri.res.in Expert in the topic
Opposed Reviewers:	
Additional Information:	
Question	Response
§Are you submitting to a Special Issue?	No

[Click here to view linked References](#)

Assessing demineralization treatments for PVC effluent reuse in the resin
polymerization step

Laura Blanco¹, Daphne Hermosilla¹, Carlos Negro¹, Nathalie Swinnen², David Prieto³
and Ángeles Blanco^{1*}

¹*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad
Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain. Tel.: +34 91 394
4645. Fax: +34 91 394 4243. E-mail: ablanco@ucm.es*

²*Solvay, Research and Innovation, Environment Lab, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Brussels,
Belgium*

³*NOVYN Spain, Marie Curie 1, 3, 5 08760 Martorell, Spain*

* Corresponding author:

Tel.: +34 91 394 4645, Fax: +34 91 394 4243, e-mail: ablanco@ucm.es

Abstract

To reduce fresh water consumption in a polyvinyl chloride (PVC) plant the effluent from a biological treatment must be demineralized to be re-used in the resin polymerization process. This is a critical process, since the quality and the stability of the PVC resins are highly controlled by the water quality used in the process. Main target values are the following: Conductivity < 10 μScm^{-1} ; TOC < 10 mgL^{-1} and Al < 0.1 mgL^{-1} . To achieve this quality, several reverse osmosis membranes from different materials and suppliers were used and compared during the demineralization treatment. Polyamide membranes showed higher salt rejection and comparable flux and permeability when compared to cellulose acetate membranes. Two pass reverse osmosis treatment was necessary to reach conductivities lower than 10 μScm^{-1} . On the other hand, a good quality effluent for being reused was also obtained combining RO and ionic exchange resins. Results showed that good quality PVC resins in terms of colour, granulometry, porosity and bulk density, were obtained when demineralised water from two pass reverse osmosis was used as fresh water, proving the feasibility of the effluent reuse in the PVC industry.

Keywords: effluent reuse, PVC industry, polymerization process, polyvinyl alcohol, reverse osmosis, polyamide membranes, ionic exchange resins

1. Introduction

A great effort must be made in water scarcity regions as the Catalonia Region in Spain to achieve a sustainable water use in industry, where different users share stress water sources. In this framework, the reuse of effluents is required and therefore the removal of interfering compounds with the manufacture process is of vital importance.

In PVC production the main effluent is the mother water, which comes from the reactor after separation of the PVC product by centrifugation. It contains polyvinyl alcohol (PVA), which is a dispersing agent being incorporated during the polymerization process for PVC morphology control. This compound has been found to interfere with membranes technologies producing fouling and foam (Balyan and Sarkar 2014). Thus, the implementation of zero liquid discharge technologies using ultra-filtration (UF) and reverse osmosis (RO) cannot be directly applied to these effluents. Furthermore, the presence of other compounds as ammonium may difficult water reuse since it diffuses through RO membranes contaminating the final effluent.

As we have proven in a recent study, MBR (membrane bioreactor) technology is able to produce a good effluent quality in terms of PVA, NH_4^+ , COD and BOD removals, thus subsequent biofouling, crust and foam formation may be avoided (Blanco et al. 2015); although a further polishing step is still necessary for water reuse.

It is widely known that among membrane technologies, RO appears as one of the most efficient and industrially applied in terms of salts and micropollutants rejection, lower production costs and fulfillment of the most stringent regulations for public health and environment protection (López-Ramírez et al. 2006; Ordóñez et al. 2011). Therefore, the combination of MBR and reverse osmosis (RO) technology may produce an excellent quality effluent (Tam et al. 2007; Dialynas and Diamadopoulos 2009) for being used as fresh water during the PVC polymerization step, but it has not been implemented yet.

On the other hand, fouling and salt rejection are important issues to deal with during the polishing treatment. Hydrophilic membranes have been found to show a superior fouling resistance during UF studies when compared to hydrophobic ones (Jönsson and Jönsson 1995). Within them, new composite RO membranes based on aromatic polyamide polymers have dramatically improved the salt rejection during desalination processes (Norouzbahari et al. 2009). Moreover, membrane organic matter fouling has been reported to be dependent on membrane hydrophobicity, surface roughness, charge and

1 molecular weight cutoff (Howe 2006). Hence, the selection of membrane and the proper desalination
2 system is an important issue to take into account for the implementation of desalination processes, and
3 need to be demonstrated under real industrial conditions.

4 Besides membranes technology, ionic exchange technology using different types of resins also
5 appears as an advantageous treatment for water management taking into account its high removal
6 efficiency, fast kinetics and high treatment capacity (Fu and Wang 2011). They have been proved to be
7 highly effective removing selectively different elements from wastewater, as heavy metals, e.g. chromium
8 (Rengaraj et al. 2001), or ammonia (Jorgensen and Weatherley 2003); moreover, this technology may be
9 applied as a polishing step for wastewater recovery purposes (Raghu and Basha 2007; Alexandratos
10 2009), even in combination with a RO treatment when more stringent limitations must be achieved
11 (Kabay et al. 2007).

12 The aim of this research was then to assess the demineralization of the PVC effluent after being
13 treated by the MBR technology for its re-use in the polymerization process. Different RO membranes
14 were compared in terms of final conductivity and flux. Ionic exchange resins were also tested for their
15 combination with RO. Finally, demineralised water was used for the PVC polymerization at lab scale to
16 assess the quality of the obtained PVC resins and thus validate the closure of the water loop in the PVC
17 industry.

19 **2. Material and methods**

20 ***2.1. Material and analytical methods***

21 All analytical grade chemicals were purchased from MERCK Darmstadt Chemical Company
22 (Darmstadt, Germany) and PANREAC S.A. (Barcelona, Spain). PVA powder was supplied by Kuraray
23 Specialities Europe (Frankfurt, Germany). PVA solutions were prepared dissolving the powder in Milli Q
24 grade water mixing rapidly with a magnetic stirrer while heating at 40–45 °C. Monomer and PVC resins
25 were supplied by INOVYN (Barcelona, Spain). PVA characteristics are the following: volatile matter, \leq
26 5.0 w/w-%; viscosity, 6.0 ± 1.0 mPa·s (4% solution in water at 20°C); degree of hydrolysis, 72.5 ± 1.0
27 mol.-%; ash (Na_2O) ≤ 1.0 w/w-%. All analyses were made according to the standard methods for the
28 examination of water and wastewaters (APHA, AWWA and WEF 2005). COD was measured by the
29 standardized colorimetric method at 600 nm using an Aquamate-spectrophotometer (Thermo Scientific
30 AQA 091801, Waltham, USA). The concentration of PVA was analyzed by the iodometrical method

reported by Finley (1961) using UV-visible spectrophotometer for measuring the colour produced by the reaction of the polymer with iodine in the presence of boric acid. PVA concentration is obtained from the calibration curve representing absorbance values as a function of PVA concentration. Bulk density was measured by gravimetry; porosity was determined by DOP (DiOctylPhtalate) absorption; colour was measured by colorimetric analysis using a CR-410 chroma colorimetric Minolta CR410 (Konica Minolta, Singapore). Granulometry was measured using a laser particle size analyzer Mastersizer 2000 of 0.01 - 3500 μm (Malvern, Worcestershire, UK).

2.2. Experimental procedures

2.2.1. Reverse osmosis

Effluent used for RO trials came from a hollow fibre MBR validated at industrial scale during previous studies (Blanco et al. 2015). Average characteristics are showed in Table 1. During the first months of the MBR performance, effluent conductivity was close to 1000 μScm^{-1} ; later, conductivity increased to 1300-1400 μScm^{-1} , due to an increase in the feed conductivity (PVC effluent). As a result, two RO feed streams were characterized and assessed for demineralization trials (Test 1 and Test 2, respectively). An Osmonics SEPA CFII membrane element cell (cross flow filtration unit) was used for performing the RO demineralisation trials (General Electrics, Fairfield, CT, USA). Inlet was fed into a 100 L tank connected to the membrane element cell, which effective area was equal to 140 cm^2 . Different flat membranes (19.1 x 14.0 cm) for brackish water, were used to treat the permeate from the MBR: two polyamide membranes, PMA1 (GE, salt rejection > 99.5% NaCl) and PMA2 (Koch, salt rejection > 99.6 % NaCl); and a cellulose acetate membrane, CA (GE, salt rejection > 97.5% NaCl). Before use, membranes were conditioned with Milli Q grade water. Experiments were repeated at least three times, using new membrane in each experiment and new effluent from the MBR (60 L). TMP was fixed at 35 bar during the experiments. Reject was recirculated to the feed tank in order to assess membrane fouling. In addition, two pass RO experiments were performed using 45 L as the initial volume. pH, conductivity, temperature and pressure were monitored during the trials. Temperature was controlled using a cooler (25°C). Permeate flux was measured by transferring permeate to an electronic microbalance, which recorded the accumulative mass of permeate as a function of time.

RO inlet was always previously analysed to assure suitable quality for demineralization tests according to some stringent values imposed after the biological treatment ($\text{PVA} < 1 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{N-NH}_4^+ < 2 \text{ mgL}^{-1}$ and total BOD removal).

2.2.2. RO + ionic exchange resins

Cationic and anionic resins were evaluated for treating RO permeate (one pass). In addition, softening treatment was tested for MBR effluent prior to a subsequent RO step. Due to the fouling caused by different salts found in the influent, especially calcium and barium salts, softening step using ionic exchange (by cationic resins) may appear as an useful pre-treatment for RO technology. Thus, softening treatment of the MBR permeate was performed using a Na^+ strong acid cation polystyrene resin. RO permeate (PMA1 membrane, one pass) treatment, in turn, was performed using three different resins in order to completely demineralise the effluent. A sulphonate cross-linked polystyrene resin (strong cationic resin, H^+ form) was used for softening step and the effluent was then demineralised using a macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene weak base anion resin (OH^- form). These resins usually remove weak acids and some strong acids from the wastewater. A strong base anion resin (macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene) was additionally used for improving conductivity removal as it usually removes strong acids and other acids that have not been removed before.

Trials were performed using 0.20 L of each resin. Influent was pumped using a peristaltic pump at a flow equal to 2.5 times the resin volume (8 mLmin^{-1}) as the maximum flow recommended for these types of resins is usually four times the resin volume (litres) per hour. Effluent from each resin was collected to measure pH, conductivity and hardness.

2.2.3. Polymerization process

Effluent from the second pass RO was used to perform the polymerization trials. The wastewater treatment outline is shown in Figure 1.

For the polymerization trials, the monomer was first dispersed in demineralised water in a stirred vessel (autoclave) at a concentration equal to 30%. Then, polymerization mechanism was started by adding a chemical initiator along with different surfactants and suspension agents depending on the final PVC product quality and according to the firm specifications (confidential protocol). PVA was therefore

added during this step with the purpose of controlling PVC granulometry. All the initial water, except water coming with raw material solutions, was replaced by RO 2 pass recycled water using PMA1 membranes. Experiments were done with 20 L of demineralised water. A heat exchanger jacket was used for controlling temperature during polymerization. Reaction was stopped by using ammonium hydroxide as the inhibitor reagent. PVC suspension was therefore treated in a stripping column with the purpose to remove residual VCM using steam in batch mode. In real processes, the overhead is condensed and it can be returned to the stripping system or it can be transferred to other process sections. The non-condensed overhead gas containing stripped VCM is collected in a recovery unit. At lab scale, purified suspension was concentrated by dewatering in a centrifuge to obtain a PVC cake with a concentration equal to 70%. This cake was subsequently dried using a fluidized bed dryer and sieved to remove coarse particles. Final PVC particles were analyzed and compared with those obtained at INOVYN site.

3. Results

3.1. Reverse osmosis performance

All membranes were able to demineralise the effluent from the MBR, but none of them reached conductivities lower than 10 μScm^{-1} with only one pass (Figure 2) and >85% recovery. Polyamide membranes showed higher ions rejection with a similar fouling behavior when compared to cellulose acetate membranes (Figure 2). Hence, only two pass experiments were done with the first type of membranes.

Comparing both polyamide membranes, PMA1 produced a permeate with higher initial conductivities (close to 25 μScm^{-1}), while PMA2 reduced conductivities to 11 μScm^{-1} (Figure 3). However, no significant differences were found comparing final average permeate conductivities in both cases at 85% recovery (Tables 1 and 2). Thus, ions rejection may be more influenced by the conductivity increase as a result of reject recirculation when PMA2 membranes are being used. The effect of increasing initial conductivity in the quality of final permeate was comparable in both polyamide membranes (Test 1 and 2): increasing initial conductivity in 32%, permeate conductivities after first pass RO were increased in 10 and 12% using PMA1 and PMA2 membranes, respectively, at 85% of recovery.

However, the effect in the flux and permeability values showed significant differences (Figure 4): at the same recovery percentage, these values were reduced in 9% when PMA1 membranes were used and in 49% in the case of using PMA2 membranes. Therefore, higher impact of fouling on PMA2

membranes could be found, which is likely due to the lower active layer membrane resistance of this type of membranes. Peng et al. (2004) had already demonstrated that membrane properties and DOC compositions had the most significant influence on flux decline during demineralization treatments.

Both polyamide membranes were able to produce permeate with conductivities lower than 10 μScm^{-1} by two pass treatment (Figure 5). However, PMA1 membranes led to initial higher flux and permeability values when compared to PMA2 membranes, which is probably due to the lower initial salt rejection (Figure 4). Therefore, higher permeate production could be expected using PMA1 membranes at the same operating conditions, thus decreasing dramatically the total costs of the treatment.

Almost 100% COD of the RO inlet was removed by the RO polyamide membranes (Table 2), thus meeting the quality requirements imposed for wastewater reclamation in the PVC process. Although total suspended solids average measured in the MBR permeate was always lower than 5 mgL^{-1} and COD values were comparatively low, flux and permeability declined during the trials. It had already reported that dissolved organic matter effect was more significant in terms of fouling episodes during membrane performance than suspended solids, even when the organic matter content was considered to be significantly low (Zhu et al. 2012).

Regarding PVA content in RO inlet, this compound was always under the detection limit. Furthermore, measurements in brines showed no PVA accumulation during trials, thus no impact in the RO membranes could appear. In addition, polyamide membranes were able to remove nitrogen from the inlet, achieving removal efficiencies approaching 100%, thus increasing the final permeate quality for reusing purposes (Table 2).

3.2. Combination of RO and ionic exchange resins

The characteristics of the effluents used in the ionic exchange treatments are summarized in Table 3. After treating MBR permeate by ionic exchange with the cationic resin (Na^+), hardness was completely removed with no significant changes in pH and conductivity, as it was expected (Figure 6). After 6 hours, the resin was not saturated. MBR permeate softening could improve subsequent RO demineralization treatment in terms of flux and permeability decrease due to the fouling caused by polyvalent ions. Depending on the final installation, and taking into account different factors, as total recovery, feed characteristics and operational costs, water pre-treatment by ionic exchange resins prior to

a RO demineralization treatment may allow to work at higher recovery percentages avoiding fouling episodes on the membranes (Venkatesan and Wankat 2011).

These cationic resins, after being regenerated with HCl, are also used at the PVC site for demineralising certain water streams within the process. These streams usually have conductivities close to 400 μScm^{-1} , which can be reduced to values close to 20 μScm^{-1} after the ionic exchange treatment. As MBR permeate had even more than three times this initial conductivity value and the final conductivity to be reached must be lower than 10 μScm^{-1} , ionic exchange treatment was not therefore tested with MBR permeate as a single step. In turn, 1 pass RO permeate was treated by combining cationic and anionic exchange resins in order to assess the combination of RO + ionic exchange treatment.

Hardness and alkalinity were completely removed from the effluent as it was expected (Figure 7). Conductivity increased due to the ionic exchange along the resin, while pH decreased during the treatment as a result of increasing H^+ ions measured in the medium. After weak base anion resin treatment, conductivity could be reduced below 10 μScm^{-1} . Final permeate treatment with the strong base anion resin did not improve its quality in terms of conductivity as it could not be more decreased. This means that higher content of weak acids is expected to be found in the first pass RO effluent.

3.3. Selection of demineralization treatment

Different technical and economic considerations must be taken into account to decide the best technology to be applied in an industrial process. In the PVC production, the quality of the water used for the resin polymerization is the main factor affecting final product quality and, therefore, its main uses, as it was commented before. Both two pass RO and RO + ionic exchange combination are able to produce water of quality enough to be used as fresh water in the resin polymerization step. Typically, RO system may imply higher costs mainly due to the energy consumption and the CAPEX contribution (Capital Expenditures), specially related to the membranes installation and replacement; thus, the need to use two pass for demineralize the PVC effluent could significantly increase the total cost of the whole treatment, in comparison to install a polishing ionic exchange treatment after firstly decreasing the conductivity of the effluent coming from the biological treatment by RO. However, depending on the specific situation the RO technology can be cheaper when compared to ionic exchange treatment: Arias et al. (2011) showed that total costs were comparatively lower using ionic exchange resins to remove boron from desalinated water than using reverse osmosis membranes when high quality effluent specifications must

be achieved, i.e., boron concentrations below detection limits. However, when this concentration was reduced to 0.5 mgL⁻¹, RO appeared as the cheapest technology.

On the other hand, the main contribution to the total costs of ionic exchange treatment is related to the use of reagents during resins regeneration and subsequent neutralization. Furthermore, ionic exchange treatment usually involves the use of a large number of valves that increases the maintenance costs and may difficult regeneration step; on the contrary, RO requires in general less supervision and maintenance service, especially when high quality water is expected to feed the system as in this case, using the MBR technology as pretreatment. On the other hand, and considering the specific case study in this PVC plant, energy costs are much lower when compared with the total costs related to the use of chemicals and maintenance services during ionic exchange treatments. Taking into account all these considerations, PVC resins production trials were done using two pass RO effluent.

3.4. PVC production using recycled water

Final PVC resins quality using demineralised water from two pass RO was assessed in terms of main resin properties. Granulometry, porosity, colour and bulk density were comparably similar to those measured in the PVC resins obtained at INOVYN site (Table 4). As a result, the combination of MBR+RO appears as an efficient methodology for reclaiming the PVC effluent and reusing it in the resin polymerization process, proving the water loop closure in the PVC industry.

4. Conclusions

Two pass RO treatment and the combination of RO + ionic exchange resins technology were able to polish the MBR effluent and produce a suitable effluent for being reused in the PVC resin polymerization step, as final quality suited main target values imposed for this process: Conductivity < 10 µScm⁻¹; TOC < 10 mgL⁻¹ and Al < 0.1 mgL⁻¹. Comparing both technologies, two pass RO treatment appears as the best alternative in the framework of the PVC production, taking into account the lower use of chemicals and the easier maintenance and operation conditions. Polyamide membranes showed better results in terms of conductivity removal when compared to cellulose acetate ones. Moreover, effluent from two pass RO using these membranes was successfully used as fresh water for PVC resin polymerization at lab scale, producing comparable resins with those obtained at PVC site in terms of main characteristics. Therefore, these results demonstrate the feasibility of reusing the PVC effluent in the

polymerization process itself to allow the water loop closure, reducing up to 25% of total water consumption in the PVC industry.

Acknowledgment

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 608490.

References

Alexandratos SD (2009) Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. *Ind Eng Chem Res* 48:388-398. doi:10.1021/ie801242v.

APHA, AWWA, WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC.

Balyan U and Sarkar B (2014) Modeling of permeate flux decline during ultrafiltration of polyvinyl alcohol in a batch cell. *Desalination Water Treat* 52:40-42. doi: 10.1080/19443994.2013.831785.

Blanco L, Hermosilla D, Blanco A, Swinnen N, Prieto D, Negro C (2015) Assessment of the Performance of Membrane Bioreactors Applied to the Treatment of Industrial Effluents Containing Poly(vinyl alcohol). *Ind Eng Chem Res* 54:5442–5449. doi: 10.1021/acs.iecr.5b00770.

Chillón Arias MF, Valero i Bru L, Prats Rico D, Varó Galvañ P (2011) Approximate cost of the elimination of boron in desalinated water by reverse osmosis and ion exchange resins. *Desalination* 273:421–427. doi:10.1016/j.desal.2011.01.072.

Dialynas E and Diamadopoulos E (2009) Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. *Desalination* 238:302–311. doi:10.1016/j.desal.2008.01.046.

Finley JH (1961) Spectrophotometric Determination of Polyvinyl alcohol in Paper Coatings. *Anal Chem* 33:1925-1927. doi:10.1021/ac50154a044.

Fu F and Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 92:407-418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

Howe K (2006) Membrane Treatment for Drinking Water and Reuse Applications. A compendium of Peer-Reviewed Papers. Denver, United States.

- 1 Jönsson C and Jönsson A-S (1995) Influence of the membrane material on the adsorptive fouling
2 of ultrafiltration membranes. *J Membrane Sci* 108:79-87. doi: 10.1016/0376-7388(95)00144-X.
- 3 Jorgensen TC and Weatherley LR (2003) Ammonia removal from wastewater by ion exchange
4 in the presence of organic contaminants. *Water Res* 37:1723-1728. doi:10.1016/S0043-1354(02)00571-7.
- 5 Kabay N, Sarp S, Yuksel M, Arar O, Bryjak M (2007) Removal of boron from seawater by
6 selective ion exchange resins. *React Funct Polym* 67:1643–1650.
7 doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.033.
- 8 López-Ramírez JA, Coello Oviedo MD, Quiroga Alonso JM (2006) Comparative studies of
9 reverse osmosis membranes for wastewater reclamation. *Desalination* 191:137–147. doi:
10 10.1016/j.desal.2005.08.013.
- 11 Norouzbahari S, Roostaazad R, Hesampour M (2009) Crude oil desalter effluent treatment by a
12 hybrid UF/RO membrane separation process. *Desalination* 238:174–182.
13 doi:10.1016/j.desal.2008.01.045.
- 14 Ordóñez R, Hermosilla D, San Pío I, Blanco A (2011) Evaluation of MF and UF as
15 pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper
16 mill: A practical experience. *Chem Eng J* 166:88–98. doi: 10.1016/j.cej.2010.10.016.
- 17 Peng W, Escobar I, White D (2004) Effects of water chemistries and properties of membranes on
18 the performance and fouling-a model development study. *J Membr Sci* 238:33–46.
19 doi:10.1016/j.memsci.2004.02.035.
- 20 Raghu S and Basha CA (2007) Chemical or electrochemical techniques, followed by ion
21 exchange, for recycle of textile dye wastewater. *J Hazard Mater* 149:324–330.
22 doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.087.
- 23 Rengaraj S, Yeon K-H, Moon S-H (2001) Removal of chromium from water and wastewater by
24 ion exchange resins. *J Hazard Mater* 87:273–287. doi:10.1016/S0304-3894(01)00291-6.
- 25 Tam LS, Tang TW, Lau GN, Sharma KR, Chen GH (2007) A pilot study for wastewater
26 reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems. *Desalination* 202:106–113.
27 doi:10.1016/j.desal.2005.08.013.
- 28 Venkatesan A and Wankat PC (2011) Simulation of ion exchange water softening pretreatment
29 for reverse osmosis desalination of brackish water. *Desalination* 271:122-131.
30 doi:10.1016/j.desal.2010.12.022.

Zhu YH, Wen X, Huang X (2012) Characterization of membrane fouling in a microfiltration ceramic membrane system treating secondary effluent. Desalination 284:324-331. doi:10.1016/j.desal.2011.09.019.

Figure captions

Fig. 1 Lab-scale sketch of the PVC polymerization process

Fig. 2 Permeate conductivity evolution as a function of time using different RO membranes

Fig. 3 Feed and permeate conductivity as a function of time during 1 pass RO trials using PMA1 membranes (a) and PMA2 membranes (b)

Fig. 4 Permeability evolution as a function of time using different RO membranes

Fig. 5 Feed and permeate conductivity evolution during two pass RO trials using PMA1 membranes (a) and PMA2 membranes (b)

Fig. 6 MBR permeate softening by strong acid cation exchange resin (Na^+). $V_{\text{resin}}=0.20\text{L}$; flow= 0.48Lh^{-1}

Fig. 7 Ionic exchange resin treatment of RO permeate: softening (a) and demineralisation (b). $V_{\text{resin}}=0.20\text{L}$; flow= 0.48Lh^{-1}

Tables

Table 1. Characteristics of feed streams during RO trials

Membrane	Test 1					Test 2				
	Cond. (μScm^{-1})	pH (-)	COD (mgL^{-1})	PVA (mgL^{-1})	N_T (mgL^{-1})	Cond. (μScm^{-1})	pH (-)	COD (mgL^{-1})	PVA (mgL^{-1})	N_T (mgL^{-1})
PMA1 1pass	1024 \pm 33	7.5 \pm 0.2	6 \pm 1	N.D.	16 \pm 5	1346 \pm 42	7.4 \pm 0.3	8.5 \pm 3	N.D.	15 \pm 4
PMA1 2pass	41 \pm 4	7.1 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	-	-
PMA2 1 pass	1042 \pm 12	7.0 \pm 0.3	6 \pm 2	N.D.	19 \pm 4	1373 \pm 61	7.5 \pm 0.4	14.5 \pm 2	N.D.	16 \pm 5
PMA2 2pass	36 \pm 2	7.0 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.	46 \pm 3	7.2 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.
CA 1pass	1025 \pm 25	6.5 \pm 0.3	10 \pm 1	N.D.	19 \pm 5	-	-	-	-	-

Table 2. Characteristics of permeate streams during RO trials

Membrane	Test 1					Test 2				
	Cond.	pH	COD	PVA	N_T	Cond.	pH	COD	PVA	N_T

	(μScm^{-1})	(-)	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(μScm^{-1})	(-)	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})
PMA1 1pass	41 \pm 4	7.1 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.	43 \pm 6	7.4 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.
PMA1 2pass	1.5 \pm 0.5	6.5 \pm 0.3	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	-	-
PMA2 1 pass	36 \pm 2	7.0 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.	46 \pm 3	7.5 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.
PMA2 2pass	1 \pm 0.6	6.8 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.	1.1 \pm 0.5	7.2 \pm 0.2	N.D.	N.D.	N.D.
CA 1pass	182 \pm 3	6.3 \pm 0.3	6 \pm 2	N.D.	15 \pm 5	-	-	-	-	-

Table 3. Ionic exchange resin treatment

Variable	Cationic resin (Na^+)	Cationic resin (H^+)	Weak base anionic resin (OH^-)
pH	6.5 \pm 0.2	6.1 \pm 0.1	3.5 \pm 0.1
Cond. (μScm^{-1})	1427 \pm 5	50 \pm 3	148 \pm 3
Hardness ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$)	80 \pm 7	4 \pm 3	N.D.
COD (mgL^{-1})	27 \pm 6	N.D.	N.D.
Feed	MBR permeate	1pass RO permeate	Cationic resin (H^+) permeate

Table 4. PVC resins characteristics using demineralised and recycled water

Resin properties	Standard demineralised water	Recycled Water	
		Trial 1	Trial 2
Bulk density, gmL^{-1}	0.522	0.525	0.529
Porosity, %	16.1	16.7	16.5
Colour			
WI	77.8	82.3	77.1
YI	5.3	3.6	5.8
Granulometry			
d10, μm	98	104	99
d50, μm	156	163	158
d90, μm	227	236	229
span	0.83	0.81	0.83

Fig. 1

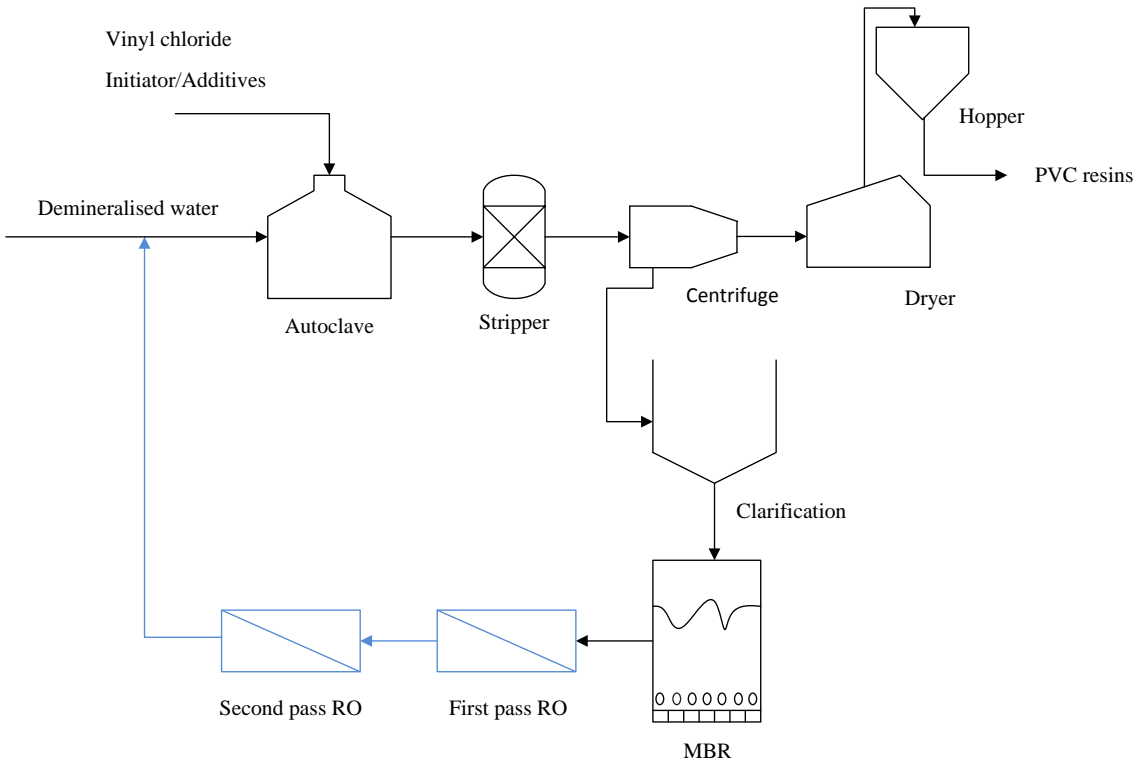


Fig. 2

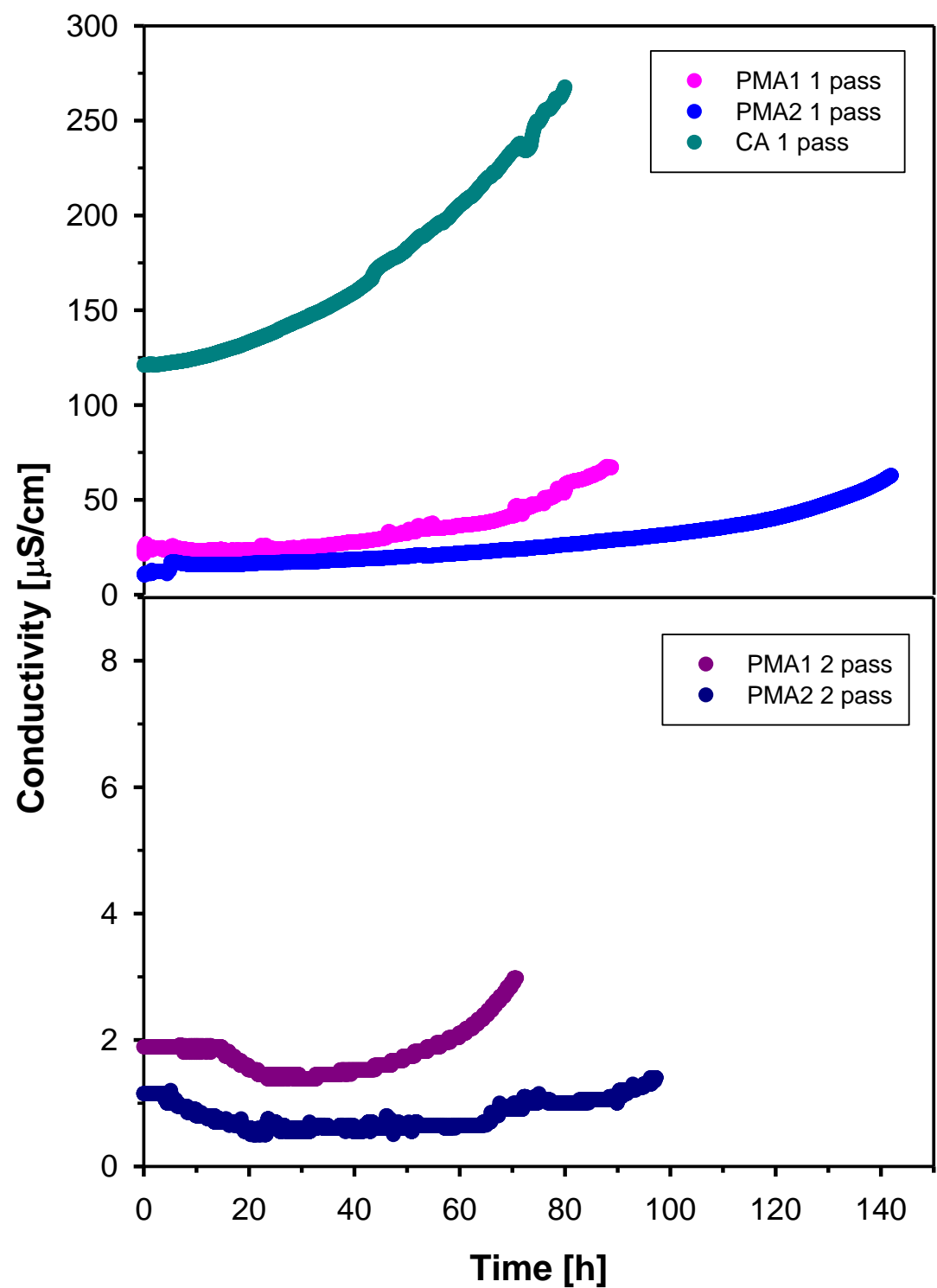


Fig. 3

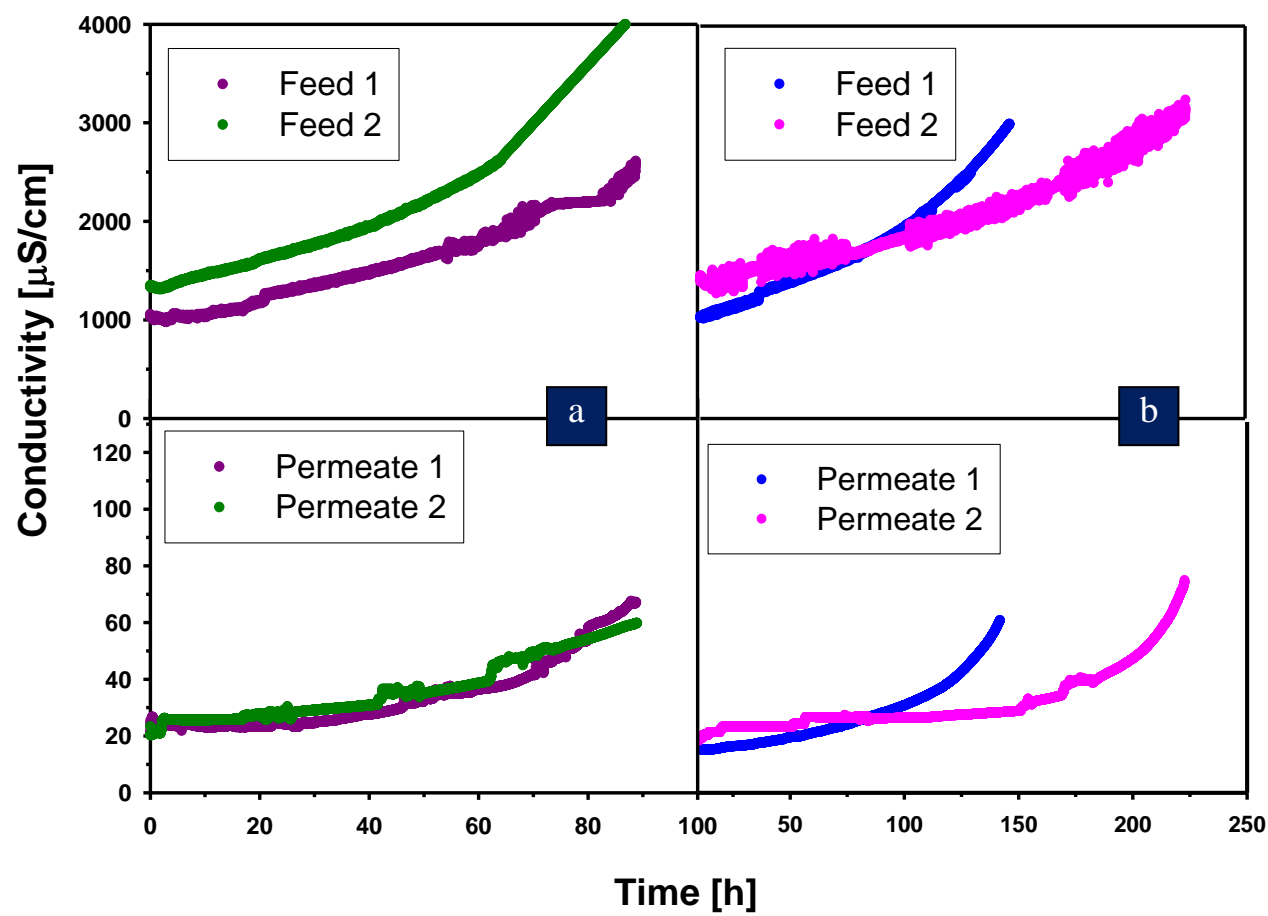


Fig. 4

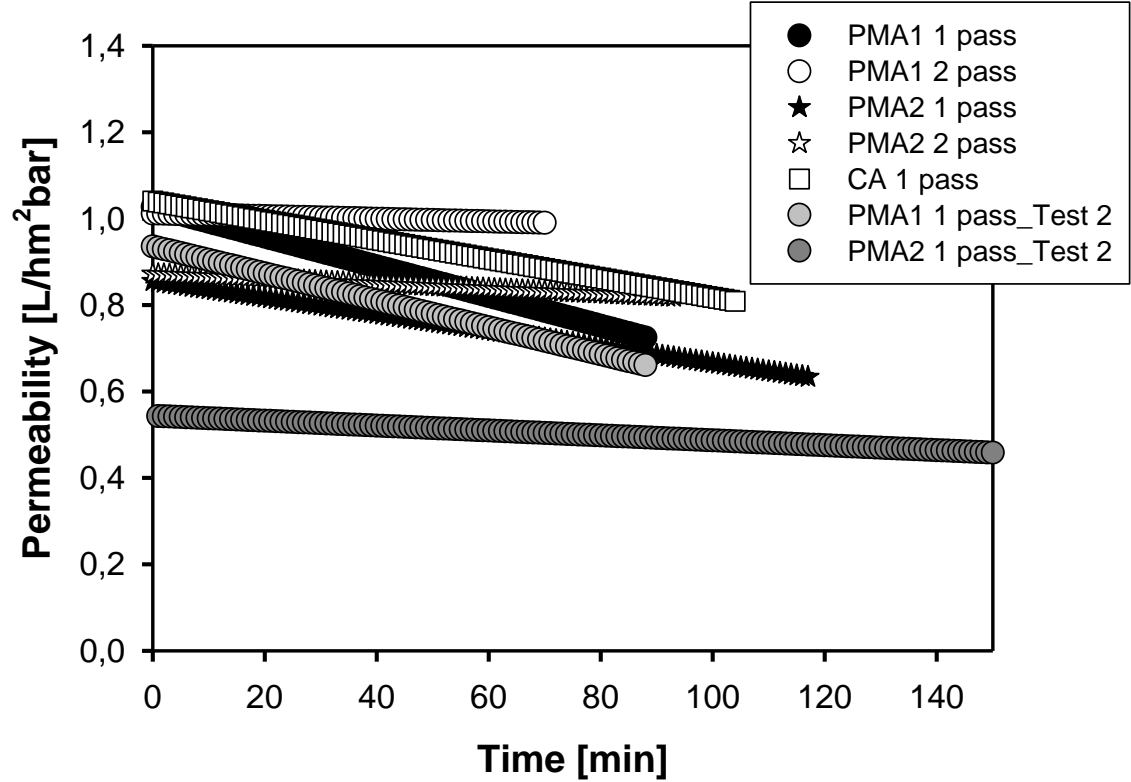


Fig. 5

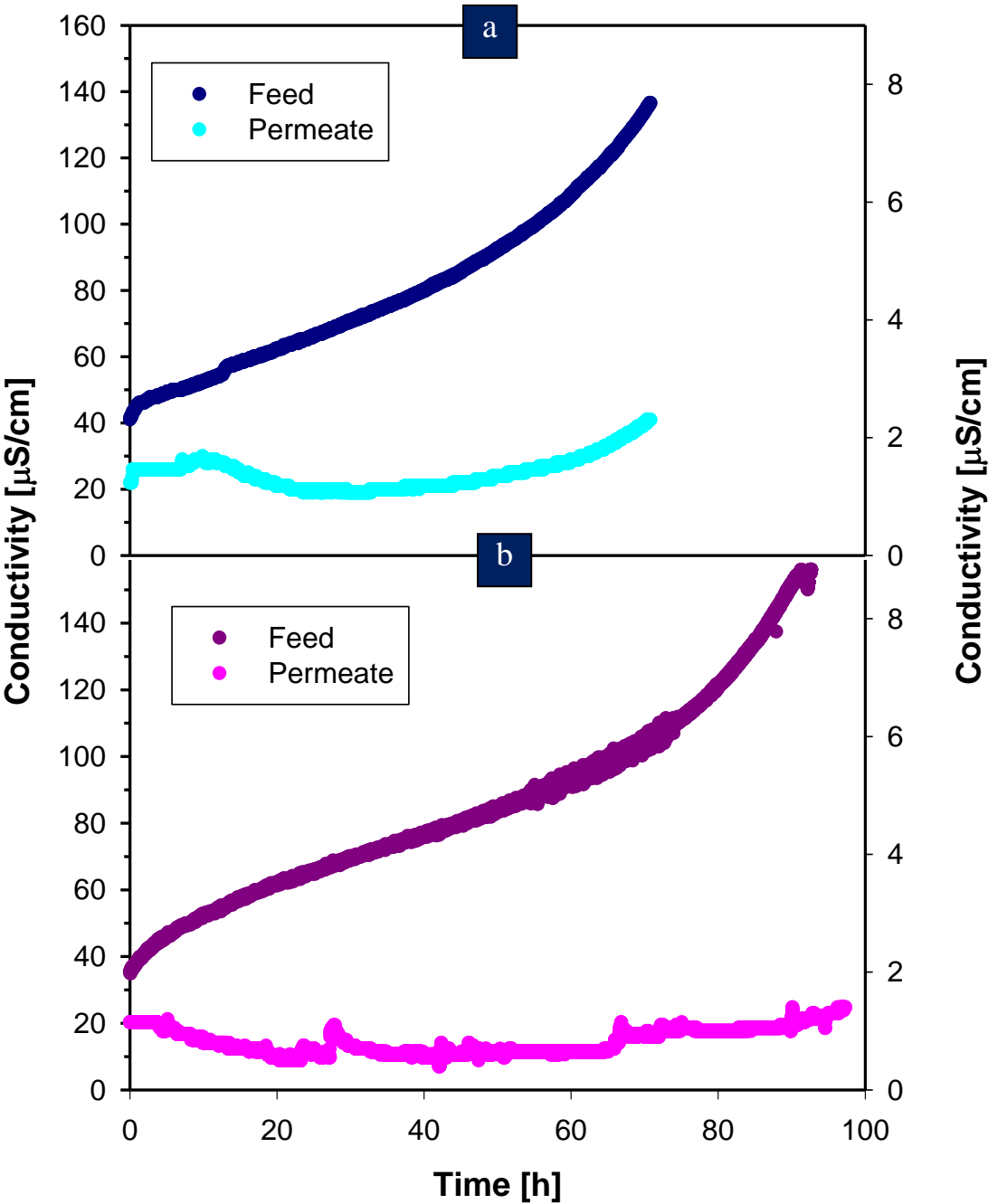
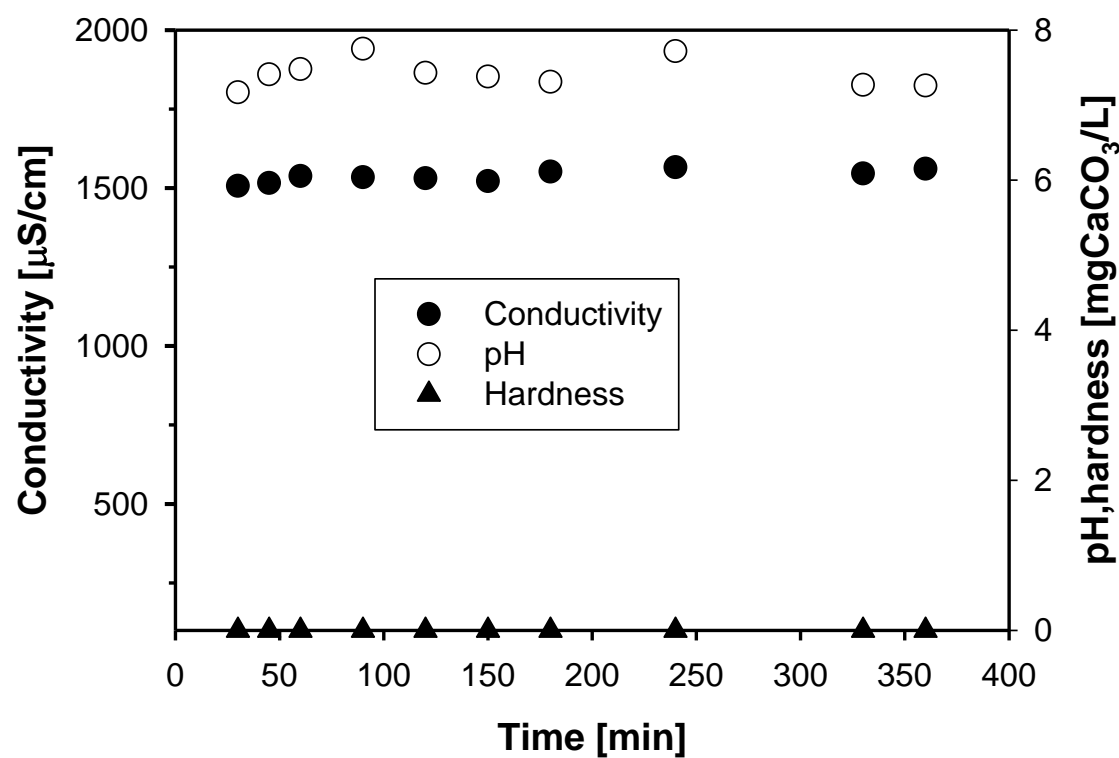
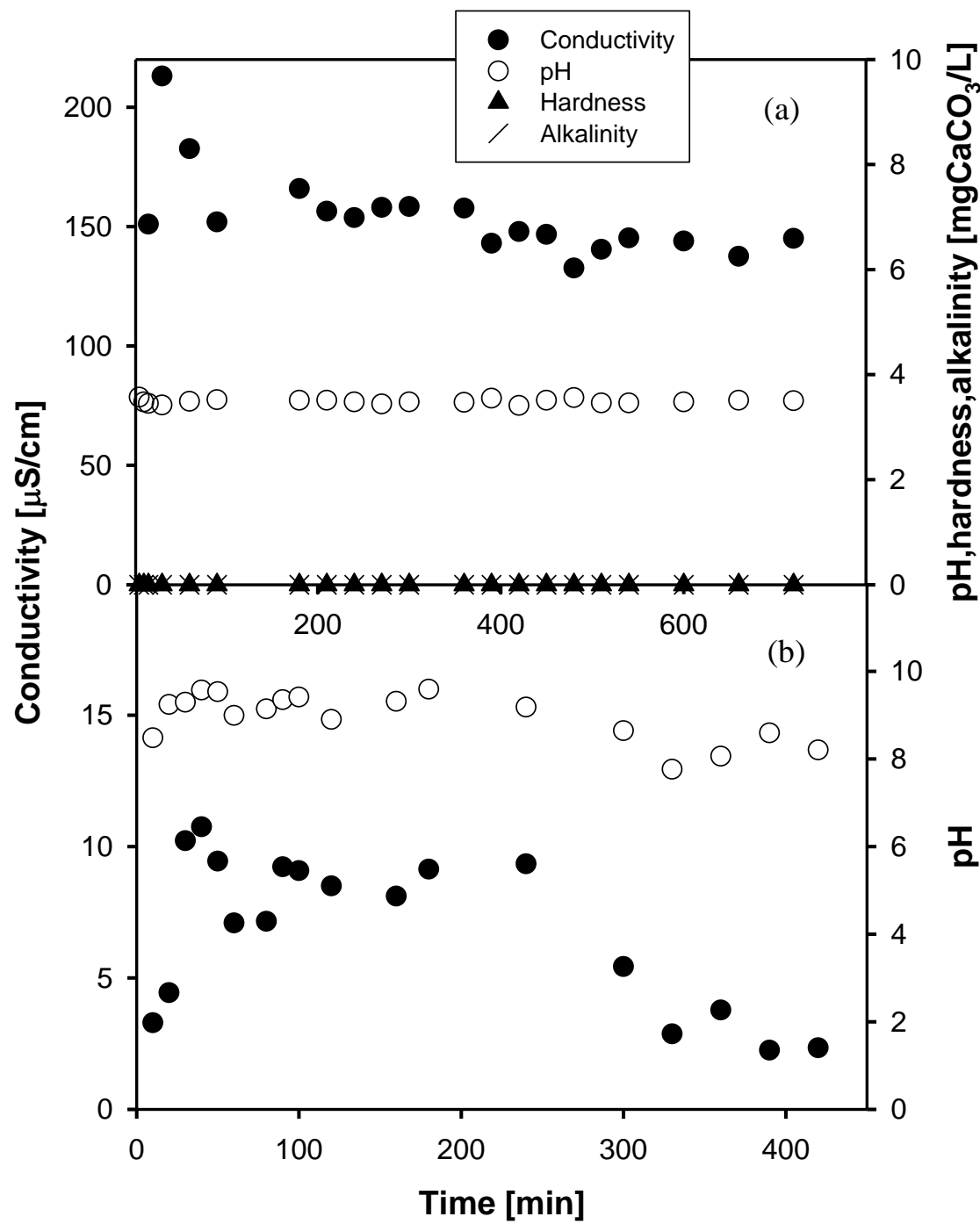


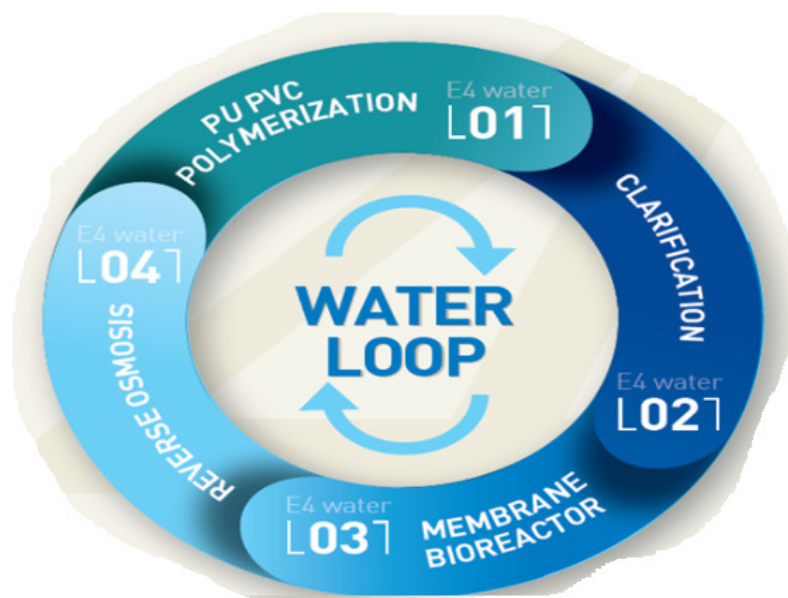
Fig. 6



(b)

Fig. 7



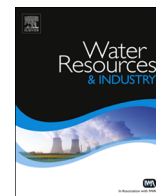


PUBLICACIÓN V

D. Prieto, N. Swinnen, **L. Blanco**, D. Hermosilla, P. Cauwenberg, A. Blanco, C. Negro

“Drivers and economic aspects for the implementation of advanced wastewater treatment and water reuse in a PVC plant”

Water Resources and Industry, 14 (2016) 26-30.



Drivers and economic aspects for the implementation of advanced wastewater treatment and water reuse in a PVC plant

David Prieto^a, Nathalie Swinnen^b, Laura Blanco^c, Daphne Hermosilla^c,
Peter Cauwenberg^d, Ángeles Blanco^{c,*}, Carlos Negro^c

^a INOVYN Spain, Marie Curie 1, 3, 5, 08760 Martorell, Spain

^b Solvay, Rue de Ransbeek 310, 1120 Bruxelles, Belgium

^c Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

^d VITO nv, Boeretang 200, 2400 Mol, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 March 2016

Received in revised form

18 March 2016

Accepted 24 March 2016

Keywords:

Water reuse

Polyvinyl alcohol

PVC effluent

Membrane bioreactor

Reverse osmosis

Economic evaluation

ABSTRACT

This paper shows the economic feasibility of water reuse within a polyvinyl chloride (PVC) plant. A two-step treatment of the current primary effluent consisting of an aerobic membrane bioreactor followed by a double pass reverse osmosis process, validated at pilot scale, was used to estimate the costs of the industrial water treatment plant. The economic feasibility of the treatment and reuse concept remained unclear because the required investment of 2.5 M€ was high and the discounted payback time of 5 years was long.

The proposed solution is profitable for sites where fresh demineralized water production costs are currently higher than 1.5 €/m³ and the required flow of the recycled water exceeds 50 m³/h. The water reuse concept allows decoupling the production from fresh water use. In this case, anticipating that a drought would lead to a 3% reduction of the production, the amortization period would be lowered to one year.

© 2016 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Water stress is nowadays a major risk for industry and it is expected to aggravate within the next decades due to population growth coupled with industrialization and urbanization. If an integral sustainable water management is not assured, the increasing demand for water will have serious consequences on the environment. As the resource is becoming scarce, tensions among urban, industrial and agricultural stakeholders will intensify and, in periods of severe droughts, industry may lose the right to use water with serious effects on the competitiveness of companies in water stressed regions such as Spain [1]. To contain this risk, the use of alternative water sources becomes an indispensable element in industrial water management.

Under this scenario, industries need to become more independent of the supply of fresh water for their production

processes. For the last four years the EU FP7 project E4Water has promoted methods for sustainable water use in the chemical sector by demonstrating the technical and economic feasibility of advanced wastewater treatment and reuse in different plants.

Polyvinyl chloride (PVC) is the third most important polymer, slightly behind polyethylene and polypropylene. It is used in most industrial sectors (e.g. packaging, automotive, building, agriculture, medical care) and main applications include pipes, flooring, window and door frames, as well as electric cables. The production in Europe amounts to around 5 million tons [2] and the demand is increasing. Within the three different processes used in the manufacture of PVC, suspension, emulsion and bulk polymerization, the suspension process is the most applied one for large-scale productions (> 80% of total production).

PVC is produced in batch, by polymerization of vinyl chloride monomer (VCM) accompanied by catalyst at a certain temperature and pressure in aqueous medium. Poly(vinyl alcohol) (PVA) is used as dispersing agent during the polymerization step. VCM is produced by thermal cracking of ethylene dichloride (EDC). The chlorine used in the manufacture of EDC is derived electrolytically from NaCl by the chlor-alkali process. Finally, PVC particles are separated by centrifugation [3].

The average water consumption required to produce the polymer is 3 m³/t PVC according to the BREF [3]. VCM

* Corresponding author.

E-mail addresses: david.prieto@inovyn.com (D. Prieto), nathalie.swinnen@solvay.com (N. Swinnen), laurablancojaen@quim.ucm.es (L. Blanco), dhermosilla@quim.ucm.es (D. Hermosilla), peter.cauwenberg@vito.be (P. Cauwenberg), ablanc@ucm.es (Á. Blanco), cnegro@ucm.es (C. Negro).

contaminated water (e.g. water used for the cleaning of reactors containing VCM, transfer lines and suspension or latex stock tanks), pass through a water stripper to remove the VCM which is recycled while the water is sent to the waste water treatment plant (WWTP) as well as the final effluent containing residual PVC particles and PVA. This effluent is characterized by being slightly alkaline (ammonia), having low chemical oxygen demand (COD), high PVA/COD ratio, and containing both aluminum and solids made of fine PVC particles, as shown in Section 2.1. The WWTPs of PVC plants are usually based on a two-step process comprising flocculation and removal of suspended solids by sedimentation or flotation. In some plants, the treated water is reused for rinsing purposes, although the water demand for rinsing is small compared to the water required for the polymerization of the PVC [3]. Thus water consumption can be reduced, but more than 100 m³/h are still discharged after the physico-chemical treatment in a plant producing 35 t of PVC/h. Moving towards a more sustainable water use in the PVC industry and reducing its dependence on external water sources requires a further closure of the water circuit, which itself implies the need to implement additional wastewater treatment processes integrated in the current WWTP to allow the reuse of the final effluent. The water generated through the upgraded treatment plant shall be reused as process water in the polymerization process step that takes 30% of the plant water consumption. However, a very high quality demineralized water is required for this reuse option: polyvinyl alcohol (PVA) < 1 mg L⁻¹; NH₄⁺-N < 2 mg L⁻¹; biochemical oxygen demand (BOD₅) ~ 0; electrical conductivity (EC) < 10 µS cm⁻¹; total organic carbon (TOC) < 10 mg L⁻¹ and aluminum (Al) < 0.1 mg L⁻¹. Hence, the new treatment must remove the residual PVA and other COD, ammonia, salinity and aluminum.

PVA has been found to interfere in membrane based separation processes such as microfiltration (MF) or ultrafiltration (UF) producing fouling and foaming [4]. Moreover PVA is difficult to remove by microorganisms due to its polymeric structure. Because the biodegradability of these effluents with BOD₅/COD values below 0.01 is very poor, this compound is frequently removed chemically instead of biologically [5]. These chemical processes, however, entail high costs, result in large amounts of solid waste and produce final effluents of poor quality [6]. In previous studies, Blanco et al. have demonstrated that the residual PVA can be successfully removed by aerobic biological treatment if the adaptation and treatment conditions are adequate [7]. It has also been demonstrated that under anoxic-aerobic conditions nitrogen could be efficiently removed up to 80%. This is important since ammonium diffuses through reverse osmosis (RO) membranes deteriorating the permeate quality below the final quality requirements and thus necessitating additional polishing which might question the economic feasibility of the full treatment. Finally, own laboratory experiments have shown that the quality of the effluent from the combination of membrane bioreactor (MBR) with RO technology meets the requirements for water reuse in the PVC polymerization steps.

MBR is a well-established technology for treating industrial effluents. It couples the activated sludge process at a higher sludge concentration with membrane separation (MF or UF) and produces a permeate free of particles and almost disinfected, which can feed the RO directly. Moreover, MBRs have a small footprint, produce less sludge, and achieve superior effluent quality compared to conventional activated sludge, due to the longer sludge retention time, that allows the direct reuse of the treated water for a range of applications [8].

After the technical validation of the proposed solution to treat the PVC plant effluent at pilot scale, the next step for the implementation of this sustainable water alternative at industrial scale is the evaluation of the economic aspects of the alternative

studied.

The present study had the objectives (a) to estimate the costs of the industrial water treatment plant based on the aerobic MBR/RO treatments validated at pilot scale and (b) to analyse the potential drivers for the implementation of this solution at industrial scale in different PVC plants.

2. Materials and methods

2.1. PVC plant

A PVC plant operated by INOVYN Spain in Martorell with a capacity of 290 kt/y has been selected for this study for three main reasons:

- 1) The plant is located in the Llobregat basin near Barcelona. This is a region where water scarcity is a pressing issue. Both fresh water abstraction and wastewater disposal are regulated by legal permits that impose very stringent limitations. Currently, the authorities are increasing the restrictions on water abstraction from existing wells, what sometimes forces the industry to operate with drinking water, which increases the costs and creates tensions between the stakeholders. Furthermore this water source is limited in cases of severe droughts.
- 2) The plant produces PVC in suspension with a high share of recycled water and therefore with a low fresh water consumption of 2 m³/t of PVC. Compared to other plants this is achieved by a water recovery system that reuses the water extracted from centrifugal decanters (first PVC drying step before fluidized bed drying) for equipment rinsing purposes.
- 3) Due to increasing demand of PVC products, an expansion of the production capacity of the plant would be required leading to a higher water demand. Due to the above limitations an alternative water source is the effluent of the plant after an advanced treatment. In this way the production capacity could be expanded without increasing the water demand.

Within INOVYN Spain site, the main uses of water are: 60% for the mercury electrolysis, where chlorine is obtained; 10% for the monomer plant, where VCM is synthesized and 30% for the polymerization process.

For the PVC process unit studied, the current WWTP includes a physico-chemical process, where PVC colloids are removed from the water. Afterwards, the clarified water is disposed of in the sea through a marine outfall.

The effluent has a pH of 7.9 and the quality is (average values in mg L⁻¹): 38 of NH₃, 0.97 of Al, 211 of Na⁺, 0.08 of VCM, 285 of Cl⁻, 0.28 of Cl₂, 117 of suspended solids, and 331 of COD.

As mentioned above, the treatment objective for the pilot plant is to produce water from the current effluent meeting the requirements for the polymerization process, i.e. conductivity below 10 µS/cm. To achieve this quality, a RO treatment is required with a pre-treatment by MBR to eliminate PVA, COD and ammonia as previously validated at laboratory scale [7].

2.2. Pilot plant

The flow diagram of the pilot plant is given in Fig. 1. The MBR pilot was equipped with a ZeeWeed 500D system from Zenon (GE, Oroszlány, Hungary) with an outside/in UF hollow fiber membrane (PVDF with a nominal pore size of 0.04 µm). The plant consists of two biological reactors (Bioreactor 1 with the possibility of working in both aerobic or anoxic conditions and Bioreactor 2, fully aerobic) and the filtration unit, with a total effective volume of 20 m³. Three membrane modules with an effective filtration area

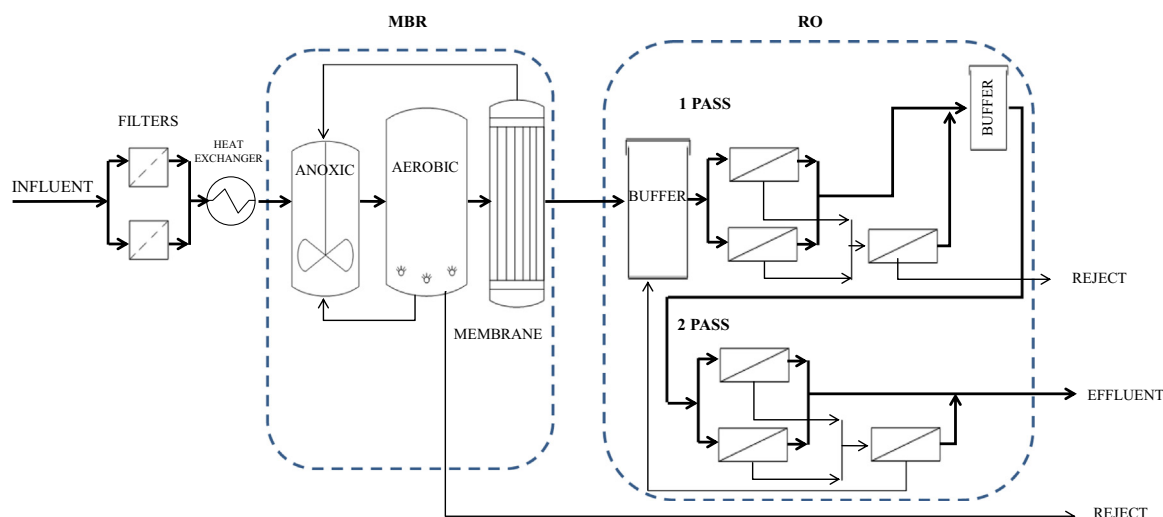


Fig. 1. Pilot plant.

of 94.8 m² (31.6 m² each) were used for permeate production. In addition, a cleaning in place (CIP) system and a heat exchanger for temperature control were installed. For the pilot phase an aero cooler was used. Even though the feed flow comes from the physico-chemical treatment, a safety filter (Y-strainer of 5 mm) was installed for the pilot trial. To start up, activated sludge was obtained from a mixture of 25% municipal biological treatment sludge and 75% sludge from the internal WWTP in the VCM process unit.

Downstream of the MBR, a storage tank was installed to collect the MBR permeate for the backpulse cycles. In this backwashing, the MBR permeate is pumped back through the membranes to remove reversible fouling and avoid a fast decrease in permeability. The cyclic mode of operation consisted of alternated filtration and backpulsing periods. CIP was performed once per day (30 min) during the trial. Cleaning consisted of successive cycles of backpulsing, chemical reagent addition (citric acid and sodium hypochlorite), relaxation with aeration and final backpulsing for chemicals removal. The main purpose was to keep high permeability values and reduce harsh chemical cleanings or recovery cleanings which means longer MBR stops and fast membrane aging. After acid CIP cleanings, effluent was directly used for feeding the RO treatment; when sodium hypochlorite was used, stream was discharged until free chloride was under detection limit, thus membranes would not be damaged.

The MBR permeate was treated in a two-pass RO system supplied by Nalco. The FILMTEC™ LC HR-4040 spiral wound membranes were supplied by Dow Chemical. The first pass treatment consisted of three pressure vessels with five RO elements each one, with a total area of 130.99 m². Concentrated streams from the first two pressure vessels feed the third pressure vessel. The permeate was used for backflushing and for feeding the second pass treatment with three pressure vessels of three RO elements

Table 1

Effluent quality in the pilot plant.

PVA	0.73 ± 1.4 mgL ⁻¹
BOD ₅	2.5 ± 1.2 mgL ⁻¹
Conductivity	3.8 ± 1.5 µScm ⁻¹
TOC	0.94 ± 0.64 mgL ⁻¹
NH ₄ ⁺	1.2 ± 1.7 mgL ⁻¹

each one, with a total area of 78.59 m². Concentrated streams from the first two vessels fed the third pressure vessel. Part of the concentrated stream was recirculated to feed both, first and second pass treatments, in order to increase the overall recovery (Fig. 1). The permeate was analysed before it was reused in the polymerization trials (pH, conductivity, TOC, COD, PVA, Al).

Different phases were tested in the RO pilot: recoveries in first and second pass were set in the range of 60–75% and 75–85%, respectively, concentrate stream from the second pass was totally recirculated to both first and second pass treatments as well as part of the first pass reject. Permeate flow and flux were set in the range of 1.6–1.7 m³ h⁻¹ and 12–21 LMH, respectively (Fig. 1). Final reject stream that was not recirculated was directly discharged and mixed with the current effluent of the plant. As flow and Trans Membrane Pressure (TMP) kept very stable during the piloting, no chemical cleanings were done; however, biocide shocks (PC-11, from Nalco) were occasionally performed especially when MBR stopped for maintenance/problems to keep RO membranes in good condition and to avoid membrane biofouling.

All chemicals and nutrients used were supplied by MERCK KGaA (Darmstadt, Germany) and PANREAC S.A. (Barcelona, Spain). Sample preservation and all analyses were performed according to the standard methods for the examination of water and waste-waters [9–11].

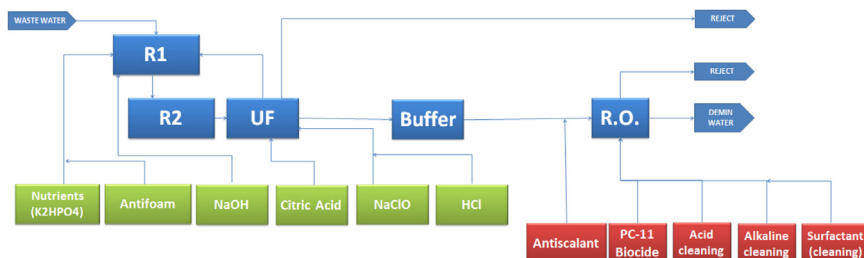


Fig. 2. MBR+RO simulator to estimate chemical consumption in the industrial plant.

Table 2

Specific consumptions taken from the pilot data and estimated in the simulation of the industrial plant.

	Nutrients	Antifoam	NaOH	Citric acid	NaClO	HCl	Antiscalant	Biocide	Acid cleaning	Alkaline cleaning	Surfactant
Spec. Cons. (mg/L)	3.1	8.3	167	3.9	8.8	0.8	5	25	0.4	0.6	0.3

2.3. Feasibility study

An economic analysis of the new industrial wastewater treatment plant was performed using net present value (NPV) and discounted payback period (DPP) calculations to account for the time value of money. For that, after finishing the pilot studies, a computational simulator using Excel software was built to make a full scale-up extrapolation in terms of raw materials and utilities consumption, i.e., to determine variable costs (Fig. 2 and Table 2). The main values considered for this analysis are: consumer price index of 2% (European Central Bank objective), depreciation time of 15 years (suggested by AEMA MBR constructor) using linear depreciation method for the DPP estimation, energy cost between 70 and 80 €/MWh (Inovyn Spain average value for 2015), fresh demineralized water production cost between 1 and 2 €/m³, 35–55 €/h for person-months and a possible technical production of 290 kt/year.

3. Results and discussion

3.1. Pilot trials

In the MBR, for the design of a treatment with denitrification and nitrification processes, using a single biological tank with separated anoxic plus aerobic zones, the hydraulic retention time should be at least 6 h and solids retention time in the range of 15–20 days [12]. Mixed liquor suspended solids (MLSS) content in the pilot was in the range of 8–10 mg L⁻¹, the optimal flux was in the range of 22–26 LMH (during the piloting, flux was increased from 10 to 26 LMH) and recirculation rate was 4–6. The pilot plant was operated for 15 months. Samples were taken for lab analysis 3–4 times per week. Once it was optimized the quality of the final effluent, after the MBR and two pass RO, was high enough to enable the use of water in the PVC polymerization step, main average values are summarize in Table 1 [11]. This reclaimed water was tested in real polymerization trials and it was confirmed that it can be successfully reused in the polymerization plant without affecting the process or the final PVC quality.

An acclimatization period of about 1 month was needed in the MBR for achieving an almost total PVA removal, starting with a non-adapted activated sludge culture. Once the MBR was running stably, removal of PVA and BOD₅ was close to 100%, and removal of COD and TOC was in the range of 85–95% and 85–90%, respectively. CIP cleanings will be necessary for daily/weekly basic/acid cleaning and pH control by continuous caustic soda addition and phosphorus dosage for assuring a good biological treatment and foaming control will be also required, with occasional antifoam addition to avoid solid losses as well as operational problems in pipes and equipment. At stable conditions and with adequate pH and dissolved oxygen control, ammonia was completely nitrified to nitrate, matching the quality required for the MBR effluent. Details of the pilot trials are given by Blanco et al. [11].

The operation of the hollow fiber UF was very stable during the piloting. Most of the membrane fouling was reversible as permeability was very well restored after recovery cleanings. Daily CIP seemed to avoid irreversible fouling on the membrane surface.

Recirculation ratio (recirculation/MBR effluent) had a significant influence on the permeability due to the high quantity of solids accumulated in the membranes during the period when recirculation ratio was 3. This means that higher values will have to be used in real installations to avoid irreversible fouling in the membranes and reduce the need for frequent chemical cleanings.

As mentioned before, two pass RO treatment was needed for obtaining permeate with conductivity lower than 10 µS cm⁻¹. Moreover, RO permeate quality was within specifications independently of the quality of the MBR effluent. Due to the high quality of the MBR permeate and the use of high salt rejection polyamide membranes, RO showed a very good performance during the piloting, with no significant transmembrane pressure drop values (ranging from 6.5 to 7.9 bar when recovery was increased) [11].

Table 2 shows the average chemical consumptions of the industrial plant (~100 m³/h) estimated based on the pilot plant data.

Regarding the RO, two pass plus two stages are needed to achieve the targeted water quality for polymerization. Antiscalant and biocide additions were required as shown in Table 2. The recovery rates were kept in the range of 60–75% to reach the foreseen membrane lifetime and minimize cleaning requirements. Concentrates will be discharged because they are below the current limits.

3.2. Economic feasibility study

The economic feasibility was evaluated on the basis of CAPEX, OPEX and DPP.

3.2.1. CAPEX

Based on the offers received from different suppliers, the capital expenditure for a turnkey project for the requested specifications amounts to 1.5 M€, plus 1 M€ of erection and installation costs in terms of connection to the site, utilities supply and site preparation. Within the turnkey scope, civil works, bioreactors, membranes and all pumping and instrumentation equipment are included.

3.2.2. OPEX

Operational costs include electrical energy, personnel costs (one lab technician and one maintenance technician), exploitation costs (based on the chemical consumption shown in Table 2) and plant consumables reposicion. According to the performed simulations, operational costs are about 0.455 M€/year, where fixed costs represent 34% of the total amount (0.153 M€/year) and variable costs 66% (0.292 M€/year). In terms of specific operational expenditure, cost is 0.69 €/m³, with 0.24 €/m³ for fixed cost and 0.45 €/m³ for variable costs.

3.2.3. Discounted payback period

DPP calculation has been done taking into account following constructive and financial estimations: erection period time of 1 year, depreciation time of 15 years and inflation of 2% starting from 2015.

Price of demineralized water has been estimated between

Table 3
NPV (k€) estimation based on INOVYN Spain data reference.

	2015	2016	2017	2018	2019
INVESTMENT	2550	0	0	0	0
COSTS	0	463	472	481	491
DEPRECIATION	0	173	177	180	184
SAVINGS	0	1266	1291	1317	1344
NPV	–2550	–1920	–1278	–622	46

Table 4
Project profitability based on modular CAPEX investment.

Treated flowrate (m ³ /h)	DPP (years)
5	Not profitable
50	15
75	7
100	5

Table 5
Project profitability based on fresh demineralized water production price.

Fresh demineralized water price (€/m ³)	DPP (years)
0.5	Not profitable
1	23
1.5	7
2	4
2.5	4

Table 6
Payback time in months compared with production reduction forced by a drought.

Production restriction (%)	Investment recovery (months)
36	1
25	2
15	3
10	4
5	8
3	13

1 €/m³ and 2 €/m³ for the year 2015. Table 3 shows that, according to stated estimations and based on different offers, DPP is 5 years, i.e., the year where NPV becomes positive, with an initial investment of 2.5 M€.

With the aim of reducing investment costs, i.e., CAPEX, a model based simulation was performed for different treated flowrates and DPP was estimated (Table 4). The data gathered in Table 3, other estimated parameters such as fresh demineralized water cost, electrical energy cost, personnel cost and maintenance cost were kept constant.

Afterwards, another simulation was performed to make a DPP value comparison depending on fresh demineralized water production cost (Table 5).

Nevertheless, this technology cannot be considered only as a project where a quick payback is sought, but also as a strategic one. Table 6 shows the time to recover the investment in case of production reduction due to water use restrictions resulting from water scarcity.

If a drought period comes, water scarcity inflicts large damages at the business in terms of product and customers loss. Hence, looking to Table 6, it can be seen that a reduction in the production of 36% forced by a drought may give the investment back in

1 month. Even for a production reduction of 3%, the payback time would be one year approximately.

4. Conclusions

Based on a previous pilot plant study that confirms that water reclamation from PVC effluents is possible through coupling a MBR and a double pass RO process, the economic aspects for the implementation of the advanced treatment and water reuse in a PVC plant has been assessed.

Regarding the economic figures and based on INOVYN Spain CAPEX standards, the feasibility of the treatment train is not clear from a sole savings point of view, as the NPV is 5 years. Besides, the investment required is rather high, which does not match with free cash flow philosophy of the companies. Subcontracting option was not considered in this study, but it can be taken as an option if subcontractor offers recycled water at a price lower than fresh demineralized water production cost.

If DPP is lower than depreciation time of the active, the alternative considered here can be interesting from an economic point of view. Hence, for sites where fresh demineralized water production cost is higher than 1.5 €/m³, and with a treatment flow rate greater than 50 m³/h, this recovery system is potentially profitable.

However this alternative cannot be seen only by considering the payback time because it is also a strategy for the PVC production plant to become more independent from external water supply. It has been calculated that in the scenario of a drought that causes a 3% production restriction, the investment return would only be 1 year.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the 7th Framework Program of the European Union within the E4Water Project under the Grant Agreement no. 608490.

References

- [1] R. Ordóñez, D. Hermosilla, I. San Pío, A. Blanco, Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 1694–1703.
- [2] Plastics Europe, Plastics – the Facts 201. (<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx>), 2013 (accessed 02.03.16).
- [3] European Commission, Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers, European Commission, Brussels, 2007.
- [4] U. Balyana, B. Sarkara, Modeling of permeate flux decline during ultrafiltration of polyvinyl alcohol in a batch cell, *Desalination Water Treat.* 52 (40–42) (2014) 7495–7506.
- [5] H. Yu, G. Gu, L. Song, Degradation of polyvinyl alcohol in sequencing batch reactors, *Environ. Technol.* 17 (1996) 1261–1267.
- [6] Q. Yang, W. Zhang, H. Zhang, Y. Li, C. Li, Wastewater treatment by alkali bacteria and dynamics of microbial communities in two bioreactors, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3790–3798.
- [7] L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, N. Swinnen, D. Prieto, C. Negro, Assessment of the performance of membrane bioreactors applied to the treatment of industrial effluents containing poly(vinyl alcohol), *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (20) (2015) 5442–5449.
- [8] R. Ordóñez, D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gascó, C. Negro, A. Blanco, Application of multi-barrier membrane filtration technologies to reclaim municipal wastewater for industrial use, *Sep. Purif. Rev.* 43 (2014) 263–310.
- [9] APHA, AWWA, WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC, 2005.
- [10] J.H. Finley, Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1925–1927.
- [11] L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, D. Prieto, N. Swinnen, C. Negro, MBR+RO combination for PVC production effluent reclamation in the resin polymerization step – a case study. Submitted to *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016.
- [12] S. Judd, *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford, 2006.

El agua es un recurso cada vez más escaso en la actualidad debido a la industrialización y mayor demanda social. Esto implica que sea indispensable encontrar nuevos tratamientos para regenerar los efluentes industriales, de manera que se reduzca al máximo el consumo de agua. La importancia que este elemento tiene en el proceso de producción del PVC, uno de los polímeros de mayor demanda mundial, hace necesario estudiar y aplicar nuevos tratamientos encaminados a la recuperación de efluentes y a la minimización de vertidos.



Grupo de Celulosa y Papel
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

